

UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT CHICAGO

801 S. MORGAN
CHICAGO, IL 60607

QD

1

A716

ser. 9

v. 19

PER

DEPT. DE CHIMIE
UNIVERSITE DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES
DE CHIMIE

ANNALES
DE CHIMIE

TOME SIX

MASSON ET C^{IE} EDITEURS
115 AVENUE DE LA REPUBLIQUE 75
PARIS

JOHNSON REPRINT CORPORATION

300 PARK AVENUE

NEW YORK 2, N.Y.

London, Boston, Chicago, Toronto

Printed in the U.S.A.

8

NEUVIÈME SÉRIE
des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES DE CHIMIE

PAR MM.

A. HALLER, CH. MOUREU

TOME XIX

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e

Reprinted with the permission of the original publishers

JOHNSON REPRINT CORPORATION

111 Fifth Avenue

New York 3, New York

Johnson Reprint Company Limited

Berkeley Square House

London, W. 1.

ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE
REVUE MENSUELLE

ANNALES DE CHIMIE

First reprinting, 1963, Johnson Reprint Corporation

TOME XII

MASSON ET C^{IE} ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
105, BOULEVARD SAINT-JACQUES, PARIS, VI

JOHNSON REPRINT CORPORATION
111 Fifth Avenue

New York 3, New York

Johnson Reprint Corporation Limited
London, England
London, England

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME XIX

Titre du volume	I
Recherches sur quelques dérivés dipyridinés de l'iridium, par M. Marcel DÉLÉPINE	5
Les sels halogénés du tellure, par M. A. DAMIENS. . . .	44
Contribution à l'étude des pinènes, par M. PARISELLE. .	119
Sur le potentiel d'hydrogénation des alloxanthines, par MM. EINAR BIILMANN et HAKON LUND.	137
Recherches sur quelques dérivés dipyridinés de l'iridium, par M. Marcel DÉLÉPINE	145
L'étude analytique de la vaporisation, par M. DAMIENS .	179
Contribution à l'étude des réactions différenciant le pinène du nopinène, par MM. G. DUPONT et G. BRUS .	186
Introduction à l'étude de la cémentation métallique, par M. H. WEISS	201
Recherches sur les alcoylglycérines, par M. R. DELABY .	275
Cyclisation des éthers γ -cétoniques, par M. Claude LE PELE- TIER DE ROSANBO	327

Le Gérant : F. AMIRAULT.

LAVAL. — IMPRIMERIE BARNÉOUD.

ANNALES DE CHIMIE

RECHERCHES SUR QUELQUES DÉRIVÉS DIPYRIDINÉS DE L'IRIDIUM

Par M. MARCEL DELÉPINE

(27-11-22).

PREMIÈRE PARTIE

J'ai montré comment on pouvait obtenir des irido-pyridino-pentachlorures $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})\text{Cl}^5]\text{M}^2$ et des iridi-pyridino-pentachlorures $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})\text{Cl}^5]\text{M}$, respectivement dérivés de l'iridium trivalent et de l'iridium quadrivalent. Pour avoir les premiers, il suffit de faire réagir la pyridine pendant une minute à 100° , sur les chlorosels irideux ⁽¹⁾ ; pour avoir les seconds, on oxyde les précédents de la même façon qu'on change les irido-hexachlorures IrCl^6M^3 en iridi-hexachlorures IrCl^6M^2 ⁽²⁾. En réalité, quand on prépare les irido-pyridino-pentachlorures, on obtient toujours accessoirement des corps amorphes et, si l'on opère sur une dizaine de grammes, de petites quantités de cristaux orangés et de cristaux rouges qu'un examen sommaire porte à considérer comme des produits de substitution plus pyridinée. Il était tout naturel de

⁽¹⁾ M. DELÉPINE. *C. R.*, t. CLII, p. 1390 ; *Bull. Soc. chim.* [4], t. IX, p. 710, 1911.

⁽²⁾ M. DELÉPINE. *C. R.*, t. CLII, p. 1589 ; *Bull. Soc. chim.* [4], t. IX, p. 771, 1911,

Ann. de Chim., 9^e série, t. XIX (Janvier-Février 1923)

penser que l'on produirait plus abondamment ces derniers en prolongeant l'action de la pyridine.

C'est ce qui a lieu en effet ; on trouve bien, comme produits principaux, deux sortes de sels : les uns, rouges ; les autres, orangés ; comme je l'ai indiqué en 1914 ⁽¹⁾, ce sont des isomères de composition $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]\text{M}$. Chacun d'eux est d'ailleurs transformable en composé iridique

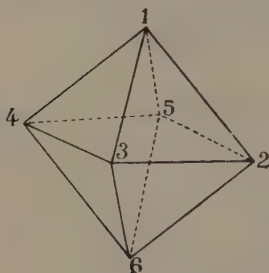


Fig. 1.

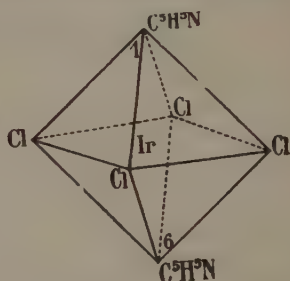


Fig. 2.

$[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]$ par oxydation. La réaction plus prolongée de la pyridine sur les irido-chlorures donne enfin naissance à des dérivés tripyridinés $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^3\text{Cl}^3$, de sorte que l'on obtient les séries suivantes dans lesquelles l'iridium fonctionne comme ayant six places de coordination :

Série Ir^{III}	Série Ir^{IV}
$[\text{IrCl}^6]\text{M}^3$	$[\text{IrCl}^6]\text{M}^2$
$[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})\text{Cl}^5]\text{M}^2$	$[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})\text{Cl}^5]\text{M}$
$[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]\text{M}$	$[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]$
$[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^3\text{Cl}^3]$	

La production de deux isomères dipyridinés est parfaitement prévue par la théorie de l'octaèdre de Werner (fig. 1) ; les deux molécules de pyridine peuvent être, ou contiguës, c'est-à-dire en position *cis*, ou encore en 1 2 (fig. 3), ou

⁽¹⁾ M. DELÉPINE. *C. R.*, t. CLIX, p. 239, 1914 ; *Bull. Soc. chim.* [4], t. XXI, p. 157, 1917.

séparées, c'est-à-dire en position *trans*, ou encore en 1.6 (fig. 2).

Lequel des deux composés, le rouge ou l'orangé, est-il le *cis*, lequel est-il le *trans*? Pour résoudre le problème, il faudrait produire chacun des sels en question, ou tout au moins l'un d'eux, par des réactions laissant présumer exclusivement l'une des configurations plutôt que l'autre. En vue de cette solution, j'ai dû me livrer à de nombreuses recherches dont l'ordonnancement avait été esquissé déjà dans une publication relative au dédoublement des irido-trioxalates (¹). Le présent travail résout précisément la question restée en suspens. Voici comment il a été réalisé.

Werner a supposé logiquement que dans l'octaèdre des

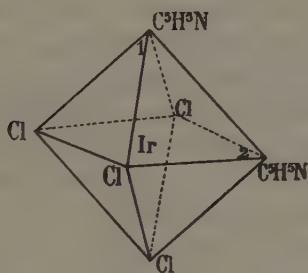


Fig. 3.

complexes, les molécules ou radicaux bivalents occupaient deux places contiguës. Or, on connaissait, de par les travaux de M. Duffour (²), un irido-tétrachloro-oxalate $[\text{IrCl}_4(\text{C}^2\text{O}^4)]\text{K}^3$ dans lequel le radical oxalique occupe précisément deux sommets contigus ; si donc, on pouvait remplacer ce radical par deux molécules de pyridine, on tomberait sur l'un ou l'autre des sels $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_2\text{Cl}_4]\text{K}$ et le problème serait résolu ; en réalité, le radical oxalique

(¹) M. DELÉPINE. *Bull. Soc. Chim.* [4], t. XXI, p. 157, 1917.

(²) A. DUFFOUR. *C. R.*, t. CLII, p. 1393, 1911 ; *An. Ch. et Phys.* [8], t. XXX, p. 190, 1913.

n'est pas touché ; on obtient un beau sel de composition $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})\text{Cl}^3(\text{C}^2\text{O}^4)]\text{K}^2$.

L'expérience ci-dessus ne conduit pas au but, mais on en tire un renseignement fort précieux, à savoir que c'est le chlore qui part de préférence au radical oxalique ; cela n'a rien de surprenant, mais l'expérience était nécessaire pour l'affirmer. Dès lors, il était indiqué de partir d'un dichlorodioxalate $[\text{IrCl}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{K}^3$; on en connaissait un, préparé antérieurement par MM. Vèzes et Duffour ⁽¹⁾. On devait changer ce complexe en dérivé dipyridiné $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{K}$; puis dans ce dernier, par l'eau régale, par exemple, on pouvait espérer enlever le potassium, brûler l'acide oxalique et le remplacer par du chlore, ce qui eût donné $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4$ que les réducteurs eussent permis de ramener à l'un des sels $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]\text{K}$. En fait, on a pu réaliser ces réactions et constater que le dérivé dipyridiné dioxalaté issu du sel de MM. Vèzes et Duffour correspondait au sel rouge, ce qu'on a encore vérifié plus simplement par action de l'acide chlorhydrique sur le dipyridino-dioxalate.

Mais auparavant, une question préliminaire se posait. La formule $[\text{IrCl}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2]\text{K}^3$ comporte deux isomères, suivant que les deux atomes de chlore sont voisins ou séparés l'un de l'autre et le mode de préparation n'apporte aucun renseignement à ce sujet. Comme MM. Vèzes et Duffour n'avaient décrit qu'un corps de ladite formule, j'ai cherché l'isomère et trouvé qu'il se formait toujours en même temps que le premier et que chacun d'eux était d'ailleurs transformable dans l'autre, par chauffage en solution ; toutes circonstances qui, naturellement, ne permettent aucune conclusion sur la structure de chacun d'eux. Mais on peut observer que l'isomère dichloré en *cis* (fig. 4) possède une image (fig. 5) qui

⁽¹⁾ M. VÈZES. *Procès-verbaux de la Société des Sciences de Bordeaux*, 1900-1901, p. 112. — M. VÈZES et A. DUFFOUR, *Bull. Soc. Chim.* [4], t. V, p. 869, 1909.

ne lui est pas superposable ; il doit donc être dédoublable optiquement. En fait, le sel de MM. Vèzes et Duffour a pu être dédoublé ; c'est donc l'isomère *cis* racémique et le nou-

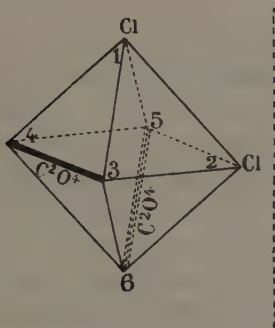


Fig. 4.

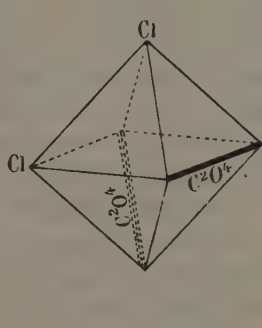


Fig. 5.

vel isomère est l'isomère *trans* (fig. 6). Les schémas ci-contre représentent les configurations de ces corps.

L'isomère *cis* correspond donc aux irido-trioxalates dont un radical oxalique aurait été remplacé par deux atomes de

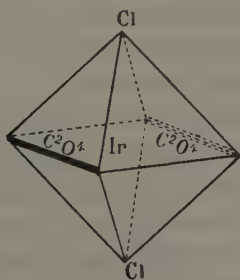


Fig. 6.

chlore ; comme l'iridotrioxalate donne par action de la pyridine un dérivé dipyridiné $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{C}^2\text{O}^1)^2]\text{K}$ identique à celui que l'on obtient au moyen du dichloro-dioxalate de MM. Vèzes et Duffour, il y avait là une convergence de résultats dont il était logique de conclure que les sels rouges avaient leur pyridine en *cis*, à l'endroit où se trouvait, soit

un radical oxalique de l'iridotrioxalate, soit les deux atomes de chlore du dichloro-dioxalate *cis*, sels dont la constitution est indiscutable puisque je les ai résolus tous deux en leurs composants actifs.

Cependant, je n'ai pas regardé cette conclusion comme certaine; en effet, pour introduire la pyridine dans les sels oxalatés ci-dessus, il faut chauffer longtemps à 130° sous pression; et l'on a vu plus haut que des transpositions étaient possibles, puisque l'on réussit dans les mêmes conditions à transformer les dichloro-dioxalates l'un dans l'autre. Ne pouvait-il pas y avoir isomérisation lors du chauffage nécessaire à l'introduction de la pyridine? C'est justement le cas. L'isomère *trans* fournit un dérivé dipyridiné identique à celui du *cis* et il le fournit même plus rapidement; de plus, un essai de dédoublement du dérivé dipyridiné dioxalaté qui aurait dû être résoluble en antipodes optiques, s'il avait gardé la structure du trioxalate ou du dichloro-dioxalate *cis*, n'a pas réussi. De sorte que l'on est ainsi conduit à des conclusions opposées aux précédentes, à savoir que le dérivé dipyridiné-dioxalaté étant de structure *trans*, il en est de même des sels rouges. Dans tous ces raisonnements, on a supposé que la pyridine restait en place, ce que certaines expériences légitiment.

Cependant la nouvelle conclusion, bien que vraisemblable n'était pas, à son tour, rigoureusement certaine, car un dédoublement non réussi n'est pas une preuve de symétrie; certains racémates ne se laissent pas scinder. Il eut alors été désirable d'obtenir l'isomère dipyridiné dioxalaté *cis*; il est très probable que cet isomère existe dans les produits amorphes très abondants qui se forment en même temps que le dipyridino-dioxalate dont il vient d'être parlé, mais il n'a pas été possible d'en dériver aucune substance cristallisée avec les sels de bases actives, ni de les transformer utilement; on a pu, tout au plus, constater, par l'action de l'acide chlorhy-

drique à 130°, qu'ils étaient transformables dipyridino-tétrachlorures orangés.

Des essais de pyridination ont alors été poussés plus loin. Avec les sels rouges ou les sels orangés, on obtient en 4 heures à 130° un même dérivé tripyridiné $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^3\text{Cl}^3$ qui est forcément trisubstitué en 1.2.6 ; les sels orangés ou *cis* donnent, en outre, un peu d'un isomère qui doit être substitué en 1.2.3, c'est-à-dire avec ses trois molécules de pyridine dans un plan aux trois angles d'une même facette de l'octaèdre, conformément à ce que l'on doit attendre (voir fig. 1, 2, 3).

J'ai enfin pu heureusement confirmer les déductions précédentes par une expérience positive, en faisant syncrystalliser le composé $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4$, issu des sels orangés, avec le composé platinique correspondant, $\text{Pt}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4$, dont la constitution *cis* a été établie antérieurement ; de petites quantités de complexe iridique communiquent au complexe platinique leur dichroïsme remarquable, tandis que le complexe iridique, issu des sels rouges, cristallise à côté. On en conclut nécessairement que le complexe issu des sels orangés est bien le dérivé *cis* ; ce qui complète la démonstration précédente que les sels rouges étaient des dérivés *trans*.

Tel est l'ensemble général des faits qui ont été nécessaires pour établir la constitution des dipyridino-tétrachlorures rouges et orangés. J'ai passé sous silence beaucoup d'autres détails théoriques qui trouveront successivement leur place dans l'exposé surtout expérimental qui va suivre. Il sera commode de diviser le sujet en plusieurs chapitres.

I. — Préparations et propriétés des irido-dipyridino-tétrachlorures.

II. — Préparations et propriétés des tétrachlorures iridi-ques dipyridinés.

III. — Action de la pyridine sur l'irido-tétrachloro-oxalate de potassium.

IV. — Isomérisation des irido dichloro-dioxalates.

V. — Irido-dipyridino-dioxalate de potassium.

VI. — Dérivés tripyridinés.

VII. — Syncristallisation avec le composé platinique d'Anderson $\text{Pt}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_2\text{Cl}^4$. Conclusions.

I. PRÉPARATIONS ET PROPRIÉTÉS DES IRIDO-DIPYRIDINO-TÉTRACHLORURES

Préparations. — Ces préparations n'ont été établies définitivement qu'après d'assez nombreux essais.

On peut obtenir les sels ammoniacaux en chauffant pendant trois quarts d'heure au bain-marie bouillant, 10 g. de chloro-iridite triammonique ou d'aquo-pentachloro-iridite diammonique dissous en 50 g. d'eau, avec 15 g. de pyridine, le tout étant placé dans un ballon surmonté d'un long tube faisant office de réfrigérant ⁽¹⁾. On évapore ensuite à sec; on reprend par un poids d'eau égal à celui du chloro-iridite pour enlever le chlorhydrate d'ammoniaque formé; le résidu est épuisé par cinq fois 20 g. d'eau à froid; les solutions aqueuses réunies sont évaporées à sec et le résidu repris par l'alcool à 90° bouillant; par refroidissement, le sel orangé cristallise. Après traitement méthodique des eaux-mères, pour en séparer une résine peu soluble dans l'eau, on a environ 5 g. de sel orangé, dont les dernières portions sont souvent accompagnées d'isomère rouge.

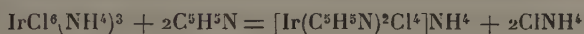
La reprise par l'eau du résidu initial déjà épuisé de son chlorhydrate d'ammoniaque laisse une partie insoluble cristalline de couleur mal définie, vert noirâtre foncé, assez

(1) Ce dispositif a été employé dans la plupart des expériences de courte durée. Pour les chauffages plus prolongés, il est bon de se servir d'un réfrigérant véritable. La pyridine utilisée avait été obtenue à partir du ferrocyanhydrate acide cristallisé, préparé lui-même avec une pyridine très purifiée, bouillant à 115°5-117°. Voir J. MOHLER, *D. Ch. G.*, t. XXI, p. 1006, 1888.

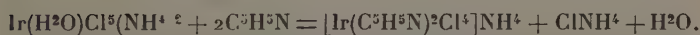
abondante, qui contient principalement le sel de pyridine de l'irido-dipyridino-tétrachlorure rouge ; on peut en extraire ce dernier qui est peu soluble, soit par l'eau bouillante, soit mieux par de l'acide chlorhydrique dilué de son poids d'eau (100-120 cm³ en plusieurs fois à l'ébullition) ; après filtration, car tout ne se dissout pas, ces solutions refroidies abandonnent de belles lamelles de sel rouge de pyridine ; les eaux-mères concentrées fortement à une dizaine de grammes fournissent enfin un peu de sel de pyridine de l'irido-tétrachlorure orangé.

Bref, on obtient les quatre sels $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_2\text{Cl}^4]\text{NH}^4$ ou $(\text{C}^5\text{H}^6\text{N})$, rouges ou orangés, sans compter des matières pulvérulentes insolubles dans les conditions précédentes, et d'autres, séparées de la solution hydroalcoolique qui ressemblent à des résines brun clair. Des essais d'analyse immédiate et d'analyse élémentaire de ces substances accessoires n'ont rien fourni qui puisse être interprété utilement.

La réaction fondamentale est :



ou

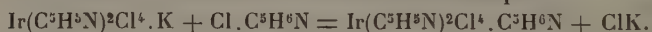


La production de sels de pyridine indique qu'elle est accompagnée de réactions secondaires. L'une de ces réactions est facile à constater, c'est le déplacement de l'ammoniaque à chaud par la pyridine employée ici à dose massive ; les sels de pyridine observés sont certainement dus en partie à cette cause, mais l'explication n'est pas suffisante ; car, en partant de chloro-iridite de sodium ou de potassium on obtient également des matières peu solubles dont on peut extraire du sel de pyridine rouge, et il est ici certain que le pyridinium ne peut déplacer le sodium ou le potassium des sels existants.

Par exemple, on a fait une préparation de sels potassiques avec chloro-iridite de potassium $\text{IrCl}_6\text{K}_3, 3\text{H}_2\text{O}$, 12 g., pyri-

dine 18 g., eau 60 g., que l'on a chauffés à 100° pendant 3/4 d'heure. En évaporant jusqu'à trouble (ce qui chasse la pyridine qui dissolvait des corps résineux divers) et ajoutant un égal volume d'alcool (qui maintient les résines en solution), on obtient un précipité de sel rouge de potassium pesant 1 g. 45; en évaporant ensuite les eaux-mères à sec et reprenant le résidu par l'eau presque bouillante, puis ajoutant un volume d'alcool, on obtient 5 g. 9 de sel de potassium orangé (après plusieurs récoltes). Les deux sels sont déficitaires en potassium et contiennent de la pyridine salifiante; ils ne donnent de bonnes analyses qu'après traitement par la potasse, qui en chasse la pyridine salifiante. En outre, dans les parties insolubles lors de la reprise par l'eau chaude, il reste du sel rouge de pyridine qu'on peut en extraire par l'acide chlorhydrique au demi, bouillant.

Pour que ces sels de pyridine aient pris naissance, il faut qu'à un moment donné, il se soit séparé de l'acide chlorhydrique qui a formé du chlorhydrate de pyridine; celui-ci a fait alors double décomposition avec les sels que l'on est en droit d'attendre des réactions normales. Exemple :



Cette séparation d'acide chlorhydrique n'a pu avoir lieu que par suite de la formation de composés hydroxylés qui contribuent peut-être à la production de ces composés insolubles ou résineux dont la nature n'a pas été déterminée.

En raison de la présence de ces sels de pyridine qu'il était cependant intéressant d'établir, il est plus simple, après avoir enlevé ce qui veut bien se dissoudre dans l'eau froide, de traiter les parties insolubles par l'ammoniaque ou par la potasse et de faire cristalliser les portions ainsi solubilisées sous forme de sel d'ammonium ou de potassium. La préparation à partir des chloro-iridites d'ammonium est la plus avantageuse; elle peut fournir pour 10 g. de sel initial environ 5 g. de sel orangé et 2 g. de sel rouge; le reste est sous forme de produits amorphes pulvérulents ou résineux.

J'ai pensé que l'on améliorerait les rendements en sel rouge très peu soluble en favorisant sa formation par l'addition préalable de chlorhydrate de pyridine dans les préparations, au lieu d'attendre qu'il soit engendré par des réactions secondaires. Après des essais dans lesquels j'ai fait varier méthodiquement les quantités respectives de pyridine, de chlorhydrate de pyridine et d'eau, j'ai trouvé des proportions et un mode opératoire qui donnent toute satisfaction. On prend :

$\text{IrCl}_6(\text{NH}_4)_3$	4 g 76 = 1 mol.
ou $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5(\text{NH}_4)_2$	4 g. 25 = 1 mol.
Pyridine	7 g 9 = 10 mol.
HCl_2 double normal	20 cm^3 = 4 mol.,

ce qui revient à 6 molécules de pyridine libre et 4 molécules de chlorhydrate de pyridine. On dissout le sel dans l'acide et la pyridine placés dans un ballon surmonté d'un tube à reflux et on porte le tout pendant une heure dans un bain-marie bouillant, le ballon étant presque immergé. Il se forme bientôt un dépôt cristallisé abondant; au début, il est exclusivement formé de sel de pyridine rouge, mais, par la suite, il vient s'ajouter un peu de sel de pyridine orangé. La réaction finie, on filtre le liquide chaud sur un entonnoir de porcelaine perforée de Bayeux, en entraînant le moins possible de cristaux; on épuise ceux-ci dans le ballon successivement par quatre fois 35 cm^3 d'eau bouillante, en décantant la partie claire sur l'essoreuse; l'eau bouillante dissout le sel jaune. On fait en dernier lieu passer les cristaux de sel rouge sur l'essoreuse et on les lave modérément à l'eau chaude. Les liquides filtrés, jaunes, sont réunis et abandonnés au refroidissement; ils déposent ordinairement un mélange de cristaux jaunes et de cristaux rouges qu'on reprend par assez d'eau bouillante pour les dissoudre totalement (50 p. d'eau environ); par refroidissement, il se dépose uniquement des cristaux rouges qu'on joint à ceux de l'entonnoir. Les eaux jaunes réunies et concentrées au bain-marie per-

dent leur pyridine ⁽¹⁾, puis déposent des cristaux de sel orangé qu'on enlève de temps à autre; à la fin, on peut ajouter un peu d'acide chlorhydrique pour neutraliser les dernières parties de pyridine libre qui augmentent la solubilité du sel orangé. Cette préparation ne donne pas de résines de façon appréciable; toutefois, quand on traite, soit le sel rouge, soit le sel orangé de pyridine brut ainsi obtenu par l'ammoniaque ou les alcalis, on en sépare un peu de produits insolubles gris jaunâtre ou rouges. Si l'on tient à avoir chaque sel de pyridine pur, il faut le dissoudre dans l'eau bouillante, filtrer et laisser cristalliser.

Avec le chloro-iridite triammonique $\text{IrCl}_6(\text{NH}_4)^3 + \text{H}_2\text{O}$, on a obtenu 61 o/o de sel de pyridine rouge et 53 o/o de sel orangé: au total 114 o/o, alors que le rendement théorique serait de 120 o/o; avec l'aquo-pentachloro-iridite diammonique $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5(\text{NH}_4)^2$, on a eu 62 o/o de sel rouge et 66 o/o de sel orangé, au total 128 o/o, au lieu de 135 o/o calculés. Ces rendements dépassent de beaucoup ceux que l'on avait sans addition de chlorhydrate de pyridine. On voit que l'on obtient plus de sel orangé avec le sel aquo.

J'ai exécuté quelques expériences à plus basse température pour voir si ces proportions seraient modifiées. A la température ordinaire après deux mois, avec le chloro-iridite triammonique, on n'a guère récolté que de l'irido-pyridino-pentachlorure d'ammonium $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_5.(\text{NH}_4)^2$, mais à 40°, on obtient en 24 heures 61 o/o de sel rouge dipyridiné, comme à 100°. Avec l'aquo-pentachloro-iridite diammonique, cette réaction est plus lente. La différence observée entre la température de 15°-20° et 40° est remarquable (Cette température de 40°, a été obtenue et maintenue très simplement au moyen d'une étuve bactériologique).

Le procédé à recommander est, sans conteste, celui qui a

(1) Quand on fait des opérations importantes, on peut récolter cette pyridine en opérant dans un appareil distillatoire; elle est toutefois un peu souillée d'ammoniaque.

été indiqué en détail à partir des chloro-iridites ammoniques en présence de chlorhydrate de pyridine à 100°. Il fournit les deux sortes d'irido-dipyridino-tétrachlorures sous forme de sels de pyridine, d'où il est facile de passer aux autres sels. On peut remplacer les sels ammoniques par des sels sodiques ou potassiques, mais il n'y a aucun intérêt.

En décomposant les sels de pyridine par l'ammoniaque, les hydroxydes alcalins ou alcalino-terreux, on obtiendra les sels respectifs d'ammonium ou des métaux de ces hydroxydes ; un quelconque des sels alcalins, qui sont très solubles, permettra, par une double décomposition appropriée, de préparer les sels peu solubles. J'ai préparé et analysé quelques sels, ceux de K, NH^+ , Rb, Cs, Na, Tl et Ag ; on en trouvera la description plus bas.

Propriétés générales. — Les irido-dipyridino-tétrachlorures alcalins cristallisent bien ; leurs couleurs sont plus ou moins foncées suivant la grosseur des cristaux, mais sans présenter les accentuations observées sur les irido-chlorures. La poudre des sels rouges est d'un beau rouge rosé [46,28 C.](¹), leur solution, franchement rouge ; la poudre des sels orangés est orangé clair [136] ; leur solution est jaune, si elle est diluée, orangée, si elle est à concentration moyenne, et rouge orangé, si elle est très concentrée.

J'ai déterminé la solubilité de quelques sels à 18°-19° et trouvé les résultats suivants :

	NH^+	K	Na	$\text{C}^5\text{H}^5\text{N}$	
Sel rouge sol. en	30	17	2,3	770	parties d'eau
» orangé sol. en	10	28	0,6	65	—

Les sels de rubidium et de cæsium sont d'une solubilité comparable à celle des sels de potassium, mais non déterminée ; tous sont plus solubles à chaud.

(¹) Couleurs rapportées au *Code des couleurs* de KLINCKSIECK et VALETTE.

La double décomposition entre une solution presque saturée de sel rouge ou de sel orangé de potassium fournit des précipités avec quelques sels métalliques, d'abord avec ceux-là mêmes qui précipitent aussi les irido-pyridino-pentachlorures $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})\text{Cl}^5\text{M}$, savoir :

les sels de Tl, Ag, Pb, Hg' et Hg'',

mais, en outre, il faut ajouter que tandis que les pyridino-pentachlorures ne précipitaient pas le chlorure mercurique, les dipyridino-tétrachlorures le précipitent et que les sels mercuriques ainsi formés se dissolvent même assez mal dans les chlorures alcalins, tout en disparaissant par addition d'acide chlorhydrique. Le sel orangé mercurique précipite plus difficilement que le sel rouge ; cette circonstance m'a fait penser que puisque les sels de zinc ne provoquent pas de précipitation, les sels de cadmium, intermédiaires entre ceux de zinc et de mercure méritaient d'être examinés : ils précipitent le sel rouge avec décoloration presque parfaite du liquide, tandis que les sels orangés ne précipitent pas du tout. C'est là une différence imprévue.

Les précipités de Tl, Ag, Pb, Hg', Hg'', Cd sont rouge ou orangé plus ou moins foncé, suivant le sel d'iridium dont ils dérivent. Ceux de Tl, Pb, Cd sont cristallisés et un peu solubles ; ceux d'argent sont amorphes et insolubles, mais cristallisent de leur solution ammoniacale ; ceux de mercure sont amorphes.

Les sels de K, Rb, Cs, NH^+ en solution concentrée, ajoutés à des solutions de sels rouges ou orangés alcalins les précipitent, parce qu'il en résulte une diminution de solubilité ; la dilution fait disparaître les sels qui s'étaient séparés.

Une série d'autres sels : Li, Na, Ca, Sr, Ba, Gl, Mg, Zn, Al, Cr''', Fe'', Fe''', Cu, Ni, Co, Mn, UO^2 , Bi, Sn'', n'ont fourni aucun précipité.

Je rappelle que la pyridine donne des sels peu solubles, surtout le sel rouge. Il en est de même de la quinoléine et de l'isoquinoléine.

Parmi les alcaloïdes, j'ai essayé la quinine, la strychnine, la morphine, la cocaïne et l'atropine. Les sels de quinine et de strychnine précipitent à la fois les sels orangés et les sels rouges ; les sels de morphine, de cocaïne et d'atropine ne précipitent pas les sels orangés, mais précipitent les sels rouges. La plupart de ces précipités sont cristallins ou cristallisés ; ils sont solubles à chaud dans l'eau et s'en séparent souvent bien cristallisés lors du refroidissement ; l'alcool les dissout aisément.

Quelques expériences simples à reproduire montrent que les acides irido-dipyridino-tétrachlorhydriques sont des acides moins forts que l'acide irido-pyridino-pentachlorhydrique. Pour cela, il suffit d'agiter avec l'alcool amylique une solution des sels additionnée d'acide chlorhydrique : le sel rouge laisse passer presque entièrement son acide dans l'alcool qui se colore fortement, tandis que la couche aqueuse reste à peine colorée ; le sel orangé laisse une couche aqueuse plus teintée que le sel rouge, mais moins foncée que la couche amylique ; tandis que les irido-pyridino-pentachlorures ne colorent pas l'alcool, vraisemblablement parce que l'acide n'en est pas déplacé ⁽¹⁾. Ce résultat montre que le remplacement du chlore par la pyridine non seulement diminue le nombre des fonctions acides du complexe, mais encore la force de celles qui subsistent.

Les oxydants changent les irido-dipyridino-tétrachlorures en tétrachlorures d'iridium dipyridinés $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4$, qui seront étudiés dans le chapitre suivant.

Les acides n'enlèvent la pyridine des irido-dipyridino-tétrachlorures qu'avec une difficulté extrême, comme on le verra à propos de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'irido-

(1) Par contre, les iridi-pyridino-pentachlorures donnent la coloration fortement violette que j'ai signalée. Les iridi-hexachlorures colorent l'alcool amylique, tandis que les irido-hexachlorures ne donnent naturellement rien. Ceci indique que les acides dérivés de Ir^{IV} sont moins forts que ceux dérivés de Ir^{III} , dans les conditions énoncées.

dipyridino-dioxalate. Les alcalis pris seuls, n'en chassent pas la pyridine ; même aidés de l'action du sulfure de sodium, ils ne la libèrent qu'avec une lenteur qui empêche de les utiliser pour un dosage : ainsi, après 25 heures d'ébullition 0 g. 541 de $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_2\text{Cl}^4\text{K} + \text{H}^2\text{O}$ rouge bouillis dans 300 cm³ de monosulfure de sodium 2N + 100 cm³ de soude N n'avaient abandonné que 16 o/o de pyridine, alors qu'ils en contiennent 28 o/o ; le sel jaune n'en a pour ainsi dire pas fourni dans les mêmes conditions.

DESCRIPTION DE QUELQUES IRIDO-DIPYRIDINO-TÉTRACHLORURES

La plupart des sels rouges contiennent une molécule d'eau qui ne part à 100°. Cette eau n'a pas été dosée directement, mais sa présence découle des résultats analytiques. Par contre, les sels orangés perdent facilement leur eau de cristallisation à 100°.

A. — *Sels rouges ou dipyridinés trans.*

$[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_2\text{Cl}^4]\text{NH}^4 + \text{H}^2\text{O}$. — Préparé à partir d'une assez grande quantité d'irido-dipyridino-tétrachlorure de pyridine rouge décomposé par l'ammoniaque, puis en concentrant convenablement la solution. il peut s'obtenir en beaux cristaux rouges monocliniques, à contour hexagonal, portant de nombreuses facettes (M. A. Duffour) ⁽¹⁾. A 18°, il se dissout en 30 parties d'eau environ (3,43 o/o).

Les analyses suivantes se rapportent : (I) à un sel ainsi préparé, (II) à un échantillon obtenu directement lors des premiers essais de préparation sans chlorhydrate de pyridine ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Les renseignements cristallographiques qui figurent dans ce travail sont dus à M. A. Duffour, que je suis heureux de remercier ici.

⁽²⁾ Pour les méthodes d'analyse, voir *Ann. Chim.* [9], t. VII, p. 283, 1917. Quand on indique Cl³, cela veut dire le chlore entraîné par l'hydrogène employé à la réduction ; le 4^e atome est resté uni au métal

(I) Trouvé o/o : Ir, 36,40; Cl, 26,70

(II) Ir, 36,38; Cl, 27,05

Calculé o/o : Ir, 36,49; Cl, 26,80 pour sel + H²O

Ir, 37,77; Cl, 27,74 pour sel anhydre

Le calcul pour le sel anhydre est indiqué ici pour montrer la grandeur des écarts que l'on pourrait observer.

[Ir(C⁵H⁵N)²Cl⁴]K + H²O. — Quand on retire ce sel des produits directement formés dans l'action de la pyridine sur les irido-chlorures de potassium on l'obtient avec un déficit en potassium, parce que ce métal y est en partie remplacé par du pyridinium; on s'en assure en le traitant par la potasse; il se dégage une odeur nette de pyridine et cette fois le sel a une composition régulière (anal. I). Il est naturellement plus simple de partir du sel rouge de pyridine que l'on décompose par un petit excès de potasse pure; en concentrant convenablement, le sel cristallise avec une molécule d'eau qui ne part pas à 100° (anal. II). Il se dissout dans 17 p. d'eau 18° (5,83 o/o).

I. Trouvé o/o : Ir, 35,06; Cl³, 19,50; K, 7,28

II. Ir, 35,33; Cl³, 19,33; K, 7,11

Calculé o/o : Ir, 35,10; Cl³, 19,33; K, 7,12 pour sel + H²O

[Ir(C⁵H⁵N)²Cl⁴]Rb + H²O. — Préparé par le sel de pyridine et l'hydroxyde de rubidium. Il se sépare en cristaux rouges assez solubles dont l'analyse après séjour à l'étuve à 100° s'accorde encore avec une formule à une molécule d'eau.

Trouvé o/o : Ir, 32,39; Rb, 14,44

Calculé o/o : Ir, 32,37; Rb, 14,26

[Ir(C⁵H⁵N)²Cl⁴]Cs. — Préparé de la même façon que les précédents. Il se présente en cristaux rouges d'aspect assez différent de celui des sels précédents, plus lamellaire; cette fois, l'analyse s'accorde avec la formule d'un sel anhydre.

alcalin sous forme de chlorure; on n'a généralement fait figurer que la proportion de ce métal, celle du chlore combiné s'en déduisant naturellement.

Trouvé o/o : Ir, 30,84; Cl³, 17,30; Cs, 21,00

Calculé o/o : Ir, 30,84; Cl³, 17,00; Cs, 21,24 pour sel anhydre
Ir, 29,98; Cl³, 16,51; Cs, 20,65 pour sel + H²O

[Ir(C³H⁵N)²Cl⁴]Na + H²O. — Préparé par la soude et le sel rouge de pyridine. Il se présente en cristaux rouges, très mâclés, plus solubles que les précédents dans l'eau froide, dans 2,3 p. à 18°. Chauffé à 100°, il perd assez difficilement sa molécule d'eau (2,56 de perte au lieu de 3,37 calculé pour H²O). Les résultats suivants (assez imparfaits) se rapportent au sel non desséché.

Trouvé o/o : Ir, 35,60; Cl³, 20,33; Na, 4,31

Ir, 35,34; » ; Na, 4,31

Calculé o/o : Ir, 36,16; Cl³, 19,90; Na, 4,30

[Ir(C³H⁵N)²Cl⁴]Tl. — On a dissous 2 g. de sel rouge ammoniacal en 150 g. d'eau presque à l'ébullition et on y a ajouté peu à peu du nitrate de thallium en léger excès (10 cm³ de solution saturée, soit 1 g. environ). Il se forme un précipité rosé qui se redissout d'abord puis se sépare lorsque la quantité de sel de thallium devient plus forte. Après refroidissement, la liqueur surnageante est presque incolore. On récolte des cristaux rouges ne changeant pas de poids à 100°, très peu solubles à froid, peu solubles dans l'eau bouillante et s'en séparant lentement sous forme de longues aiguilles rouges, à extrémité rectangulaire parfois biseautée (Trouvé o/o : Ir, 27,88, au lieu de 27,70 calculé).

[Ir(C³H⁵N)²Cl⁴]Ag. — Par addition de nitrate d'argent à un sel rouge alcalin on forme un précipité rose, amorphe, insoluble dans l'eau, très difficilement soluble dans l'ammoniaque. La solubilité dans l'ammoniaque est assez faible pour qu'il faille un litre de ce liquide pour dissoudre le précipité formé avec 3 g. de sel rouge ammoniacal; en exposant la solution à l'air, le sel d'argent se dépose peu à peu en cristaux rouges inaltérables à la lumière, qui paraissent être clinorhombiques avec ρ^1 . Il ne change pas de poids à 100° et correspond bien à la formule Ir(C³H⁵N)²Cl⁴Ag.

Trouvé o/o : Ir, 32,50; Cl⁴, 23,63; Ag, 17,66

Calculé o/o : Ir, 32,12; Cl⁴, 23,60; Ag, 17,95

Il n'est décomposé qu'avec une extrême difficulté, même à chaud, par l'acide chlorhydrique et les chlorures ; par contre, les acides bromhydrique et iodhydrique, ainsi que les bromures et iodures, le décomposent aisément avec formation du sel d'argent correspondant, surtout à chaud.

Sel de Plomb. — Il forme des octaèdres rouges apparemment orthorhombiques, très bien individualisés sous le microscope.

Sel de Cadmium. — Il se précipite en agrégats rouges de prismes très allongés, terminés en pointe.

$[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4\text{H.C}^3\text{H}^5\text{N}]$. — Ce sel possède une solubilité dans l'eau très faible, 1 partie seulement dans 770 d'eau à la température ordinaire ; cette propriété en fait un agent précieux, soit pour la préparation des sels rouges, soit pour des doubles décompositions dont on verra plusieurs exemples, soit enfin pour caractériser les sels rouges. Il est soluble dans une cinquantaine de fois son poids d'eau bouillante et en cristallise en lamelles rosées ou rouges qui se présentent sous le microscope sous forme d'aiguilles plates coupées obliquement aux extrémités, tantôt d'un seul côté, tantôt à droite et à gauche. La solubilité est très amoindrie par un excès de sel de pyridine. Il cristallise sans altération dans l'acide chlorhydrique au demi, bouillant, comme le montre l'analyse suivante se rapportant à un sel obtenu dans ces conditions :

Trouvé o/o : Ir, 33,49; Cl, 24,60

Calculé o/o : Ir, 33,69; Cl, 24,74

B. — *Sels orangés ou dipyridinés cis.*

On les prépare en général comme les sels rouges.

$[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]\text{NH}^4 + \text{H}^2\text{O}$. — Ce sel cristallise en longues aiguilles monocliniques (A. Duffour) et plus facilement dans

l'alcool aqueux que dans l'eau pure, dont il se sépare parfois à chaud sous forme d'huile qui cristallise en masses plus confuses que dans l'alcool. Il se dissout en 10 p. d'eau à 19°; il perd son eau à 100° et ne la reprend pas à la température ordinaire (Trouvé o/o : 4,0 ; 4,1 ; calculé : 3,40). Le sel sec a donné les résultats suivants :

Trouvé o/o : Ir, 37,93; Cl, 27,25

Ir, 37,59; Cl, 27,12

Calculé o/o : Ir, 37,77; Cl, 27,74

$[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_2\text{Cl}^4]\text{K} + \text{H}_2\text{O}$. — Il se présente en aiguilles orangées, monocliniques, isomorphes des précédentes (A. Dufour), cristallisant bien également dans l'eau alcoolisée. Il se dissout dans 28 p. d'eau à 18° et dans bien moins à chaud. La molécule d'eau part à 100° (perte trouvée : 3,38 ; 3,20 ; calculée : 3,27). Les analyses suivantes se rapportent au sel déshydraté :

Trouvé o/o : Ir, 36,17 ; Cl³, 19,55 ; K, 7,08

Ir, 36,13 ; Cl³, 19,82 ; K, 7,20

Calculé o/o : Ir, 36,28 ; Cl³, 19,98 ; K, 7,33

La deuxième analyse se rapporte à un sel cristallisé après concentration en présence d'un excès de carbonate de potassium ; ce carbonate avait servi à traiter un mélange de sels de potassium, d'ammonium et de pyridinium provenant de queues d'opérations diverses ; on voit que l'analyse n'accuse aucune perte de chlore et confirme la grande stabilité de ces dérivés dipyridinés.

$[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_2\text{Cl}^4]\text{Rb} + \text{H}_2\text{O}$. — On a traité 3 g. de sel ammoniacal par 0 g. 60 d'hydroxyde. En concentrant convenablement, on a récolté de gros prismes orangés à section terminale oblique, contenant une molécule d'eau qui s'échappe à 100° (perte o/o : 3,00 ; calculée : 3,02) et n'est pas reprise à l'air à la température ordinaire. L'analyse a été faite sur le sel sec :

Trouvé o/o : Ir, 33,49 ; Cl³, 18,89 ; Rb, 14,58

Calculé o/o : Ir, 33,40 ; Cl³, 18,40 ; Rb, 14,70

$[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_2\text{Cl}^4]\text{Cs} + 0,5\text{H}^2\text{O}$. — Ici, comme avec le sel rouge, il semble que le sel de cæsium n'ait pas la même composition que les sels de potassium, d'ammonium et de rubidium. Le sel de cæsium, préparé en décomposant le sel d'ammonium par de l'hydroxyde de cæsium, étant passablement soluble on a ajouté un peu de chlorure de cæsium pour faciliter la cristallisation ; tandis que le sel de rubidium s'était séparé en prismes manifestement semblables à ceux des sels de potassium ou d'ammonium, de section transverse sensiblement losangique, il s'est formé ici des lames aplaties. La perte d'eau a été trouvée de 1,58-1,62 o/o alors que le calcul pour $1/2 \text{H}^2\text{O}$ demande 1,42 o/o ; cette eau est récupérée le lendemain à l'air, tandis que le sel de rubidium ne reprend pas la sienne ; ces différences sont nettement en faveur d'un changement survenu dans la forme et l'hydratation. Le sel séché a donné les chiffres suivants :

Trouvé o/o : Ir, 30,74 ; Cs, 20,56

Calculé o/o : Ir, 30,84 ; Cs, 21,24

$[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_2\text{Cl}^4]\text{Na} + 6 \text{ et } 4\text{H}^2\text{O}$. — Le sel de sodium cristallise en longues aiguilles jaune orangé qui s'effleurissent avec une extrême rapidité. Prises aussi vite et aussi transparentes que possible, elles ont perdu 16,1 o/o d'eau à l'air et 16,70 à 100° ; le calcul pour $6\text{H}^2\text{O}$ exige 17,30. Un autre échantillon cristallisé sous l'alcool éthéré a fourni de petits cristaux losangiques contenant seulement $4\text{H}^2\text{O}$ (trouvé o/o : 10,83 ; calculé : 12,20). Il est soluble dans 0,6 p. d'eau (162 o/o) ; l'alcool absolu ne le dissout pas, mais l'alcool à 95° se colore déjà à son contact ; le sel sec a donné les chiffres suivants :

Trouvé o/o : Ir, 37,35 ; Cl^3 , 20,53 ; Na, 4,59

Calculé o/o : Ir, 37,42 ; Cl^3 , 20,61 ; Na, 4,45

$[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_2\text{Cl}^4]\text{Tl}$. — On le prépare comme le sel rouge ; le précipité formé d'abord paraît presque blanc. Il est extrêmement peu soluble à froid, moins que le sel rouge ;

il se dissout sensiblement à chaud et se sépare de sa solution aqueuse bouillante en cristaux microscopiques jaune orangé à contour hexagonal (presque équilatère), anisotropes, ne changeant pas de poids à 100° (trouvé 0/0 : Ir, 27,72; calculé : 27,70).

$[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_2\text{Cl}^4]\text{Ag}$. — L'azotate d'argent forme dans la solution du sel orangé d'ammonium un précipité jaune très pâle, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque et s'en séparant par exposition à l'air sous forme de cristaux rouge orangé de quelques millimètres de dimension. Les cristaux ne changent pas de poids à 100° (on y a trouvé 23,42 0/0 de chlore au lieu de 23,60 calculé; les autres résultats ont été perdus). Les réactions avec les halogénures sont les mêmes que celles du sel rouge.

Sel de plomb. — Il forme des lames parallélogrammiques (monocliniques) de couleur orangée.

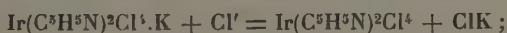
$[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_2\text{Cl}^4]\text{H.C}^5\text{H}^5\text{N}$. — On a vu comment s'obtenait ce sel; bien que plus soluble que le sel rouge (1 partie en 65 d'eau à 18°), il l'est encore assez peu pour se séparer aisément des solutions de sels alcalins, additionnés de chlorhydrate de pyridine; il forme des lamelles brillantes, jaune orangé, qui vues au microscope se présentent en losanges, en parallélogrammes, ou en hexagones provenant de troncatures des angles aigus des deux figures précédentes; souvent la troncature n'abat pas le sommet aigu, mais le remplace par un triangle ombré. Ce sel ne change pas de poids à 100°; une analyse a donné 33,90 0/0 de Ir, au lieu de 33,69 calculé.

II. — TÉTRACHLORURES IRIDIQUES DIPYRIDINÉS

Les irido dipyridino-tétrachlorures oxydés perdent leur atome de métal et se transforment en tétrachlorures d'iridium dipyridinés $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_2\text{Cl}^4$, corps neutres de la série quadri-valente de l'iridium.

Une substance ayant la formule ci-dessus a été décrite par Rentz, en 1903 ⁽¹⁾; d'après cet auteur, ce serait un produit brun clair se formant dans l'action d'un excès de pyridine sur du chlorure iridique; Gutbier et Hoyer mann ⁽²⁾, reprenant cette expérience, ont trouvé qu'il se précipitait du chloro-iridate de pyridine; ils ont à leur tour donné une autre préparation et obtenu une combinaison brun-noir dont la poudre est rouge. D'après une simple détermination de la teneur en iridium, d'ailleurs très concordante, ils ont attribué à leur composé la formule $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4$, mais d'après ce qui va être exposé, il est évident qu'aucun de ces auteurs n'a eu de corps purs entre les mains : d'abord, il existe deux combinaisons différentes ayant la composition $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4$ et ensuite, ce sont deux substances cristallisées qui n'ont aucun rapport avec les produits ci-dessus. Il me paraît inutile de discuter d'une façon plus détaillée les deux mémoires en question.

Les tétrachlorures d'iridium dipyridinés représentent à l'état libre le radical complexe des irido-dipyridino-tétrachlorures et s'isolent par oxydation au moyen du chlore libre, de l'eau régale, de l'acide azotique. Exemple :



mais la sensibilité des sels rouges et des sels orangés n'est pas la même, à beaucoup près.

Préparations. — Ainsi, pour préparer le dérivé dipyridiné 1.6, il suffit d'ajouter à la solution des sels rouges un tiers de son volume d'acide azotique concentré : il se dépose une poudre violet foncé qu'il n'y a qu'à essorer, laver à l'eau distillée, à l'alcool, puis à l'éther pour l'avoir pure :

Trouvé o/o : Ir, 38,90; Cl, 28,42

Calculé o/o : Ir, 39,16; Cl, 28,77.

⁽¹⁾ CH. RENTZ, *Zeits. für anorg. Chem.*, t. XXXVI, p. 105, 1903.

⁽²⁾ A. GUTBIER et D. HOYERMANN, *Ibid.*, t. LXXXIX, p. 340, 1914.

On peut diminuer la dose d'acide azotique en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique : 25 g. de sel ammoniacal rouge en 350 g. d'eau chaude, additionnés d'un mélange de 50 cm³ d'acide azotique et de 10 cm³ d'acide chlorhydrique ont formé rapidement un précipité violet foncé surmonté d'une liqueur incolore. Enfin, l'eau de chlore donne presque instantanément le précipité avec décoloration du liquide surnageant. D'après cela, le rendement est quantitatif.

Le *brome* agit exactement comme le chlore.

Avec les sels orangés dipyridinés 1.2, l'acide azotique, même à volume égal, ne donne pas de précipité, ni à froid, ni à chaud ; il faut évaporer à sec au bain-marie, pour avoir le composé iridique ; avec l'eau régale, la réaction est facilitée. L'eau de chlore agit beaucoup plus aisément et précipite des cristaux d'un violet sale, foncé, presque noir ; il en faut toutefois un excès très sensible pour avoir une décoloration parfaite.

Le *brome* n'oxyde pas les sels orangés.

Pour la préparation du chlorure *cis*, on peut opérer de la façon suivante : on dissout le sel orangé dans 3 parties d'eau, on ajoute un volume égal d'acide azotique concentré (auquel on peut ajouter un peu d'acide chlorhydrique), on évapore à sec au bain-marie ; on lave ensuite à l'eau, à l'alcool, puis à l'éther. La substance ainsi obtenue, après séchage à 110° (qui n'a causé qu'une perte insignifiante) a fourni les résultats qui suivent : 1° pour un produit préparé par l'acide azotique seul ; 2° pour un autre préparé par l'eau régale :

Trouvé o/o : Ir, 39,13 ; Cl, 28,84 (I)

Ir, 39,12 ; Cl, 28,59 (II)

Calculé o/o : Ir, 39,16 ; Cl, 28,77.

Propriétés. — L'un et l'autre chlorures constituent des poudres de couleur foncée, insolubles dans l'eau, l'alcool éthylique, l'alcool amylique et l'éther, à peine solubles dans

l'acétone et le chloroforme, colorant ces deux derniers solvants en violet peu intense. L'absence de solubilité dans l'eau correspond bien à leur caractère de composé neutre de la série iridique. Toutefois, la ressemblance des deux chlorures n'est qu'extérieure, car ils possèdent quelques caractères différentiels importants.

Dérivé cis. — Ce corps peut cristalliser en losanges, rectangles ou aiguilles microscopiques dichroïques, très bien formés, opaques dès qu'ils ont une épaisseur sensible; en masse, il est franchement noir. Il se dissout dans l'acide azotique concentré bouillant en le colorant assez fortement en brun violacé et s'en sépare incomplètement par refroidissement; par contre, la dilution de l'acide le précipite complètement en fines aiguilles microscopiques. L'évaporation de la solution azotique au bain-marie, le laisse presque toujours déposer en losanges (à angle aigu de l'ordre de 60°), pourvus d'un dichroïsme remarquable en lumière polarisée, vert franc dans une direction, violet dans le sens perpendiculaire. Ce dichroïsme est tellement intense que ces colorations différentes s'observent déjà très nettement avec la lumière ordinaire renvoyée par le miroir du microscope; il permet de caractériser de très faibles quantités de sel orangé et son existence a permis, par la suite, de déterminer avec certitude les constitutions respectives des sels rouges et des sels orangés.

Le dérivé iridique repasse à l'état trivalent sous l'influence des réducteurs. Il agit, en somme, comme un gros atome de chlore; il met en liberté le brome des bromures même à froid, plus vite à chaud; il décompose les iodures rapidement, avec libération d'iode; il se dissout peu à peu dans l'alcool à chaud en donnant une solution jaune d'acide irido-dipyridino-tétrachlorhydrique; il décompose l'ammoniaque avec dégagement de fines bulles d'azote et régénération du sel d'ammonium orangé, ainsi que l'analyse l'a confirmé; ce

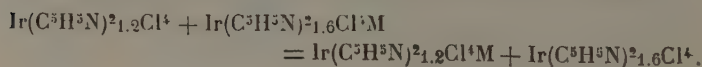
sel a perdu 3,73 o/o d'eau (calculé : 3,40) et, une fois sec, a fourni o/o : Ir, 37,78; Cl, 27,46; calculé o/o : Ir, 37,77; Cl, 27,74. Bien que le sel eût toutes les apparences du sel orangé d'ammonium, l'analyse a été jugée nécessaire en raison des singularités de l'isomère trans vis-à-vis de l'ammoniaque.

Dérivé trans. — Il forme presque toujours des grains très petits, ordinairement d'une grande opacité, bien que leur couleur en masse soit violet foncé et non noire comme celle de l'isomère cis; les cristaux assez minces pour être transparents laissent passer une lumière rouge violacé et se présentent en rectangles ou lames à six côtés dont deux très allongés, non dichroïques.

Il ne se dissout pas dans l'acide azotique, même à l'ébullition. Son pouvoir oxydant est moindre que celui de l'isomère trans; il décompose bien les iodures avec mise en liberté d'iode et en se transformant en sel rouge $\text{Ir}(\text{C}^3\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4\text{M}$; mais il ne se dissout pas dans le bromure de potassium; l'alcool ne le réduit pas non plus, du moins après quelques minutes d'ébullition.

Presque tous ces caractères font antithèse avec ceux du dérivé cis; on peut les résumer en disant que les tétrachlorures d'iridium dipyridinés cis et trans se comportent : le cis, comme un halogène intermédiaire entre le chlore et le brome; le trans, comme un halogène intermédiaire entre le brome et l'iode.

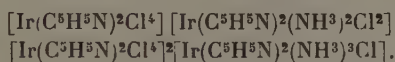
Mais alors, puisque le brome décompose les irido-dipyridino-tétrachlorures rouges (ou trans), le tétrachlorure d'iridium dipyridiné cis, qui est plus électro-négatif que le brome, doit aussi les décomposer; c'est, en effet, ce qui se passe : broyé dans une solution de sel rouge, le dérivé iridique cis le change en dérivé iridique trans, tandis que lui-même passe en solution en se transformant en sel orangé :



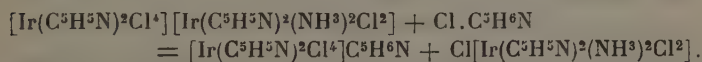
Je ne crois pas qu'on ait jusqu'ici mentionné des différences aussi considérables entre des isomères ayant exactement mêmes constituants.

L'ammoniaque, étendue ou non, attaque aussi le dérivé trans avec dégagement de bulles d'azote, mais le phénomène est extrêmement plus complexe qu'avec le dérivé cis. A lui seul, il mérite une étude. Aussi n'en sera-t-il rapporté ici que les résultats.

En même temps qu'il y a transformation par réduction en sel rouge, il y a aussi substitution du chlore par de l'ammoniaque avec formation de radicaux pyridinés et ammoniés, de sorte que l'on récolte des sels complexes tels que :



La constitution de ces corps découle de ce fait que décomposés par le chlorhydrate de pyridine, ils donnent naissance à du sel rouge de pyridine et aux chlorures des bases pyridinées et ammoniées qui figurent dans le complexe. Exemple :



On peut obtenir les mêmes combinaisons par action de l'ammoniaque sur les sels rouges, à chaud. Il n'en reste pas moins remarquable que vis-à-vis du dérivé iridique, l'introduction de cette base ait lieu à froid.

SUR LA PRÉPARATION DE L'OXYDE DE MÉSITYLE

Par M. RENÉ LOCQUIN

(21-11-22)

Au point de vue scientifique, l'oxyde de mésityle présente un réel intérêt ne serait-ce qu'à titre de matière première utilisable pour préparer d'autres composés.

Au point de vue industriel, son importance n'est pas moindre car sa presque insolubilité dans l'eau, sa volatilité relative (Eb. vers 130°), sa composition exempte d'éléments halogènes ou de groupements acides, en font un dissolvant recommandable dans de nombreuses circonstances.

Ces considérations suffisent à justifier un exposé historique et critique de ses modes de préparation, exposé que nous compléterons par celui de nos essais personnels en y joignant les observations de M. Dœuvre, préparateur de chimie générale, qui a répété un grand nombre des expériences des auteurs cités dans le présent mémoire.

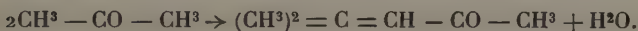
Chimiquement parlant, l'oxyde de mésityle est comme l'on sait un mélange d'isomères très voisins les uns des autres. Nous conviendrons de le représenter uniquement par la formule $(\text{CH}^3)^2 = \text{C} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}^3$ qui est habituellement la plus employée, sans attacher à cette formule autre chose qu'une valeur purement schématique car nous ne nous proposons pas de discuter ici la constitution des différents isomères possibles.

Les modes de formation de ce produit sont nombreux et *Ann. de Chim.*, 9^e série, t. XIX (Janvier-Février 1923)

variés. Par contre, ses méthodes de préparation le sont moins et, au fond, relèvent toutes du même principe à savoir la condensation sur elles-mêmes de deux molécules d'acétone ordinaire avec élimination d'une molécule d'eau.

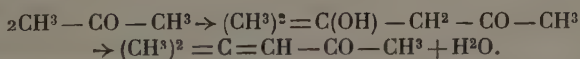
On peut grouper en deux séries de procédés les modes opératoires préconisés.

Dans la première série de procédés (parmi lesquels figurent les plus anciennement connus) tout se passe comme si l'on effectuait *simultanément* la condensation et la déshydratation de façon à obtenir directement l'oxyde de mésityle :



En réalité, il se forme toujours un composé intermédiaire ; mais, dans les conditions où l'on opère, ce composé est détruit au fur et à mesure de sa formation, de sorte qu'on recueille finalement l'oxyde de mésityle lui-même, généralement accompagné d'autres produits (phorone, isophorone, etc...), qui ne nous intéressent pas ici.

Dans la deuxième série de procédés, qui sont de date plus récente, l'opération est précisément scindée en deux phases en ce sens qu'on effectue *d'abord* la condensation de deux molécules d'acétone de manière à donner naissance à un alcool tertiaire β -cétonique $(\text{CH}^3)^2 = \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^3$ connu sous le nom de diacétone alcool ou aldol de Heintz, composé qu'on déshydrate ultérieurement par un traitement approprié :



I. — PROCÉDÉS D'OBTENTION DIRECTE DE L'OXYDE DE MÉSYTILE

La condensation de deux molécules d'acétone, avec élimination quasi-simultanée d'une molécule d'eau, peut être effectuée aussi bien à l'aide d'agents *acides* qu'à l'aide d'agents *alcalins*.

a) Parmi les procédés qui font intervenir des agents de

condensation à caractère acide, nous ne rappellerons que pour mémoire l'emploi de l'*acide sulfurique* ⁽¹⁾, celui du *chlorure d'aluminium* ⁽²⁾, celui du *chlorure d'acétyle* en présence de chlorure de zinc ⁽³⁾ et celui de l'*anhydride acétique* en tube scellé à 220-240° ⁽⁴⁾. Ces divers réactifs ne sont généralement pas employés parce qu'ils sont onéreux et désagréables à manier ou parce que les rendements ne sont pas rémunérateurs.

La méthode la plus répandue consiste à utiliser comme agent de condensation le *gaz chlorhydrique*. Ce mode opératoire dont le principe remonte à Kane (*loc. cit.*), constituait pendant longtemps le procédé le plus couramment employé pour la préparation de l'oxyde de mésityle.

Il consiste, comme l'on sait, à saturer de gaz chlorhydrique de l'acétone bien refroidie, à reprendre la masse par l'eau puis à traiter l'huile qui se sépare par une solution alcaline pour la débarrasser de l'hydracide qui s'est fixé sur le produit de la réaction à l'endroit de la liaison éthylénique.

Il est bien connu qu'un traitement de ce genre fournit également, à côté de l'oxyde de mésityle, une quantité plus ou moins abondante de produits de condensation plus complexes, principalement de la phorone



Toutefois, selon MM. Freer et Lachmann ⁽⁶⁾, la formation de ces derniers composés peut être évitée en prenant la précaution de verser dans l'eau glacée une demi heure seulement après avoir atteint la limite de saturation de la masse par le gaz chlorhydrique. Ce ne serait que lorsqu'on laisse

(1) KANE, *Poggendorff's Ann.*, t. XLIV, p. 475.

(2) LOUISE, *C. R.*, 1882, t. XCV, p. 602.

(3) DESCUDÉ, *Ann. de ch. et phys.*, 1903 (7), t. XXIX, p. 493.

(4) MANNICH et HANCU, *Berichte D. ch. G.*, t. XLI, p. 574, et t. XLII, p. 1053.

(6) FREER et LACHMANN, *Am. chem. J.*, 1887, t. XIX, p. 887.

agir plus longtemps l'hydracide que prendraient naissance la phorone et autres produits similaires.

Personnellement, nous devons avouer que, même en tenant compte des prescriptions de MM. Freer et Lachmann, l'application de cette vieille méthode n'a rien d'enthousiasmant. Tout d'abord, la saturation par le gaz chlorhydrique est longue et pénible; en outre, le traitement par l'eau exige la manipulation de volumineuses quantités de liquide; d'autre part, le produit obtenu renferme toujours des traces de chlore qu'on ne peut éliminer que par un traitement alcalin énergique (soude alcoolique par ex.), ce qui complique encore l'opération; enfin, les rendements sont loin d'être avantageux car non seulement on perd tous les réactifs employés (HCl, soude, alcool, etc...) mais encore beaucoup d'acétone. Une notable partie de cette dernière échappe en effet à la condensation et passe dans les trop abondantes eaux de lavage qui par surcroît entraînent également une proportion appréciable de l'oxyde de mésityle formé⁽¹⁾.

b) Parmi les procédés qui font intervenir des agents de condensation alcalins, nous ne nous arrêterons pas à l'utilisation de l'amalgame de magnésium⁽²⁾, ni à celle de l'acétylure de sodium⁽³⁾, réactifs à l'aide desquels l'oxyde de mésityle est loin de constituer le produit principal de la réaction⁽⁴⁾. Nous ne mentionnerons également qu'à titre indicatif l'emploi du calcium métallique étudié par Raikow⁽⁵⁾. Ce métal, d'ailleurs assez peu répandu, exige de l'acétone exempte d'eau et ne réagit qu'extrêmement lente-

(1) Contrairement à ce qu'on lit dans les traités, l'oxyde de mésityle est en effet loin d'être complètement insoluble dans l'eau. Cette dernière, quand elle est pure, n'en retient pas moins de 30 g. par litre à la température ordinaire. A plus forte raison en retient-elle davantage quand elle est chargée d'acétone et d'acide chlorhydrique.

(2) COUTURIER et MEUNIER, *Bul. soc. chim.*, 1905 (3), t. XXXIII, p. 455.

(3) HESS et MUNDERLOH, *Berichte D. ch. G.*, 1918, t. LI, p. 377.

(4) BOUVEAULT et LOCQUIN, *Ann. de chimie et de phys.* (8), 1900, t. XXI, pp. 407-430.

(5) RAIKOW, *Chem. Zeit.*, 1913, t. XXXVII, p. 1455.

ment : il faut au moins deux ou trois semaines de contact avant qu'on puisse considérer la réaction comme suffisamment terminée.

La mise en œuvre de solutions de *potasse* ou de *soude* caustiques ⁽¹⁾ n'est pas non plus bien indiquée, à moins comme nous le verrons par la suite, de faire intervenir ces bases seulement à titre d'agents de condensation mais non à titre d'agents de déshydratation.

L'emploi de la *chaux*, d'abord signalé par Fittig ⁽²⁾, perfectionné par Hoffmann ⁽³⁾, et breveté par J. Hertkorn ⁽⁴⁾, de même que l'emploi du *carbure de calcium* préconisé par MM. Bodroux et Taboury ⁽⁵⁾ et mentionné également par MM. Sabatier et Durand ⁽⁶⁾, méritent davantage de retenir l'attention.

Dans l'un ou l'autre cas, on tire le meilleur parti possible de l'opération en s'arrangeant, à l'aide d'un dispositif *ad hoc* du genre Soxhlet, de manière à faire agir l'acétone sur l'agent condensateur tout en empêchant le contact prolongé de ce dernier avec le produit de la condensation.

Lorsqu'on utilise la *chaux*, la réaction est véritablement trop lente. Elle est plus rapide avec le carbure de calcium et les rendements en oxyde de mésityle peuvent atteindre 40 o/o de la théorie. Malheureusement, l'appareil nécessaire est encombrant, d'un montage assez compliqué et son fonctionnement nécessite une surveillance continuelle en raison des obstructions qui se produisent fréquemment. D'autre part, une notable partie d'acétone (jusqu'à 35 o/o) est perdue, entraînée par les vapeurs acétyléniques qui se dégagent et qui ont en outre l'inconvénient de communiquer une dés-

(1) HEINTZ, *Lieb. Ann.*, 1873, t. CLXIX, p. 114, et KÆLICHEN, *Zeit. f. phys. chem.*, 1900, t. XXXIII, p. 128.

(2) FITTIG, *Lieb. Ann.*, 1859, t. CX, p. 32.

(3) HOFFMANN, *J. of t. Am. Soc.*, 1909, t. XXXI, p. 723.

(4) J. HERTKORN, *Brevet allemand*, n° 258.057, C. 1913 (1), 1374.

(5) BODROUX et TABOURY, *Bul. soc. chim.* (4), 1908, t. III, p. 829.

(6) SABATIER et DURAND, *Bul. soc. chim.*, mars 1922, t. XXXI, p. 239.

agréable odeur à l'oxyde de mésityle recueilli. Enfin, selon MM. Bodroux et Taboury eux-mêmes, l'acétone ordinaire ne fournit pas d'aussi bons résultats que l'acétone pure du bisulfite, défaut que ne compense pas le bas prix du réactif employé.

On voit par ce qui précède que les différents modes d'obtention *directe* de l'oxyde de mésityle à partir de l'acétone sont loin de donner pleine et entière satisfaction. Examinons maintenant les procédés à l'aide desquels on prépare d'abord l'aldol de Heintz $(\text{CH}_3)_2=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ pour le déshydrater ensuite.

II. — PROCÉDÉS D'OBTENTION DE L'OXYDE DE MÉSITYLE EN PASSANT INTERMÉDIAIREMENT PAR L'ALDOL DE HEINTZ

a) Préparation de cet aldol. — L'aldol de Heintz se forme dans différentes circonstances mais principalement par l'action des bases fortes sur l'acétone.

Nous rappellerons que la chaux a été employée par Hoffmann (*loc. cit.*) et la baryte par Kyriakidès⁽¹⁾, mais, en raison de leur trop lente action, ces bases alcalino-terreuses ne présentent aucun avantage sur les solutions de potasse ou de soude employées antérieurement par d'autres chercheurs et en premier lieu par Heintz lui-même (*loc. cit.*). Cet auteur, dont les travaux remontent déjà une date éloignée, avait donné lieu à la formation de l'aldol qui porte son nom en mêlant de l'acétone *ordinaire* avec de l'eau et en ajoutant peu à peu de la potasse très concentrée jusqu'à ce que la plus grande partie de l'acétone se fut rassemblée à la surface, résultat qui est atteint quand la solution potassique présente finalement une densité de 1,25 à 1,30. Il décantait alors la couche cétonique, la neutralisait exactement par quelques gouttes d'acide

(1) KYRIAKIDÈS, *J. of. Am. Soc.*, 1914, t. XXXVI, p. 530.

sulfurique étendu et distillait en recueillant la fraction passant de 150° à 180° à la pression ordinaire.

Selon lui, l'acétone *pure* ne fournissait pas la condensation désirée.

Kœlrichen (*loc. cit.*) reconnut plus tard que cette dernière observation n'était pas exacte et que l'acétone pure se comporte de la même manière que l'acétone ordinaire. En dehors de cette constatation qui avait déjà sa valeur, il étudia très soigneusement la dynamique chimique de la condensation de l'acétone en aldol sous l'influence des lessives alcalines et, de ses observations, découlent entre autres les conclusions suivantes dont l'importance pratique est indéniable :

1° L'emploi de solutions alcalines aussi concentrées que possible est favorable car l'aldol est facilement soluble dans l'eau et sa séparation est difficile en liqueurs diluées.

2° La condensation de l'acétone en aldol est une réaction réversible limitée par la décomposition inverse.

3° Les deux réactions sont catalytiquement accélérées par les ions OH. Par conséquent, lorsqu'une certaine quantité d'aldol a pris naissance, on empêchera sa décomposition en neutralisant la masse par un courant de gaz carbonique par exemple.

4° L'équilibre entre l'acétone et l'aldol s'exprime, pour une dilution suffisante (40 o/o), par l'équation $\frac{C_{\text{aldol}}}{C_{\text{acétone}}^2} = C^{\text{te}}$.

5° L'état d'équilibre est indépendant de la masse du catalyseur.

6° L'équilibre dépend de la température et se déplace en faveur de l'aldol à basse température. Autrement dit il faut refroidir la masse pour augmenter le rendement en aldol.

Quelques années après, Küster et Heberlein⁽¹⁾ s'inspirant de ces indications, décrivirent le mode opératoire qu'on

(1) KÜSTER et HEBERLEIN, *Zeit f. an. Chem.*, 1905, t. XLIII, p. 67.

trouve actuellement mentionné dans la dernière édition du *Dictionnaire* de Beilstein comme constituant le procédé le plus recommandable pour obtenir l'aldol de Heintz.

Ce procédé consiste, comme l'on sait, à faire tomber 20 g. de soude en morceaux dans 100 g. d'acétone et à ajouter peu à peu et en agitant, juste suffisamment d'eau pour dissoudre presque complètement la soude. Ensuite, on agite énergiquement pendant deux jours à la température de la chambre, on abandonne encore un ou deux jours à température aussi basse que possible dans un mélange réfrigérant, puis, toujours en refroidissant, on sature la masse de gaz carbonique, filtre le dépôt de sel et rectifie en tenant compte de ce fait que l'aldol de Heintz bout de 163 à 165° à la pression ordinaire.

La plus grande partie de l'acétone mise en jeu se retrouve inaltérée et la quantité d'aldol fournie par une opération de ce genre ne dépasse guère une vingtaine de grammes, mais le rendement réel n'est cependant pas mauvais si l'on ne tient compte que de la proportion d'acétone ayant effectivement pris part à la réaction.

Nous avons constaté qu'on peut opérer sur des masses beaucoup plus considérables que celles indiquées ci-dessus et qu'il n'est nullement nécessaire de se livrer à des manipulations aussi compliquées.

On obtient en effet et plus rapidement, des résultats aussi bons sinon meilleurs, en agitant mécaniquement dans de grandes bouteilles, pendant au moins une trentaine d'heures et à température aussi basse que possible, des volumes égaux d'acétone et de lessive de soude caustique commerciale à 37° Baumé ($d = 1,32$ environ), concentration à laquelle la solubilité réciproque des différents liquides en présence est pratiquement insignifiante. Il est très important, comme l'indique la loi de l'équilibre en la circonstance, d'éviter toute élévation de température : à + 20 ou + 25° C. le ren-

dement final est en effet à peine la moitié de celui qu'il est aux environs de $+ 5^{\circ}$ C.

Lorsque l'agitation, qui doit être énergique, a été suffisamment prolongée, on décante rapidement la lessive alcaline qui est prête à servir de nouveau pour une opération du même genre. Quant à la solution cétonique, il est *absolument indispensable*, pour éviter la décomposition de l'aldol au contact des traces d'alcali qu'elle retient, de ne pas la chauffer avant de l'avoir neutralisée.

Sans cette précaution on ne retrouve, lors de la distillation, que de l'acétone mais pas de trace d'aldol.

Il est tout à fait contre-indiqué d'effectuer cette neutralisation par addition d'acides sulfurique ou chlorhydrique car, comme on le verra plus loin, le moindre excès de ces acides provoquerait, à la distillation, la déshydratation plus ou moins intégrale de l'aldol avec formation d'oxyde de mésityle dont une notable quantité passerait avec l'acétone retrouvée.

L'emploi de l'acide acétique n'est pas non plus à conseiller car l'acétate de soude formé restant en solution dans l'acétone gêne ultérieurement la distillation.

Aussi le mieux est-il, quand on veut isoler l'aldol *à l'état pur*, de neutraliser par un courant de gaz carbonique, de filtrer, de chasser l'acétone au bain-marie et de terminer par une distillation dans le vide.

En effectuant la condensation dans une salle où la température oscille de $+ 5$ à $+ 8^{\circ}$ C. et en partant de 1 kg. d'acétone on retrouve ainsi en moyenne 800 g. de cette dernière inaltérée et l'on recueille de 180 à 200 g. d'aldol pur bouillant à 67° sous 14 mm. Les quantités d'oxyde de mésityle, de phorone, etc... qui prennent naissance dans ces conditions sont négligeables et nous verrons par la suite que cette dernière constatation permet de ne pas isoler l'aldol *à l'état pur* quand il s'agit de le transformer en oxyde de mésityle.

b) Déshydratation de l'aldol. — C'est un fait déjà signalé par Heintz ⁽¹⁾ que, sous l'action de l'acide sulfurique, l'aldol qu'il avait découvert perd facilement de l'eau en donnant de l'oxyde de mésityle :



Plus tard, Moritz Kohn ⁽²⁾ fit breveter pour la fabrication de l'oxyde de mésityle un procédé basé sur ce fait qu'une déshydratation du même genre pouvait être obtenue en faisant agir à chaud sur l'aldol des quantités *relativement faibles*. d'agents déshydratants comme l'*anhydride phosphorique*, le *chlorure de zinc* ou plus simplement quelques gouttes d'acide sulfurique concentré par litre d'aldol.

Kyriakidès (*loc. cit.*) employa, également à titre de déshydratant catalytique le phosphate d'aluminium.

Plus récemment, au cours d'un travail très méticuleusement effectué, H. Hibbert ⁽³⁾ a montré qu'il suffit de faire bouillir l'aldol de Heintz avec des traces d'iode (0,007 0/0) pour obtenir quantitativement de l'oxyde de mésityle.

De notre côté, nous avons constaté qu'on réalise aussi très aisément la déshydratation désirée par ébullition avec de l'*acide formique*, traitement évidemment trop coûteux. On peut encore se contenter de distiller lentement à la pression ordinaire après avoir ajouté à l'aldol de 1 à 2 0/0 d'*acide chlorhydrique* gazeux ou en solution concentrée. Malheureusement l'oxyde de mésityle qui passe est alors légèrement chloré et noircit à la lumière.

Après de multiples essais comparatifs, le déshydratant qui nous a donné les résultats les plus satisfaisants est l'*acide oxalique*, corps qui ne laisse aucun goudron et qui offre, sur l'acide sulfurique ou sur l'iode, l'avantage de pouvoir être employé même dans des cornues métalliques.

⁽¹⁾ HEINTZ, *Lieb. Ann.*, 1875, t. CLXXVIII, p. 31.

⁽²⁾ MORITZ KOHL, *Brevet allemand*, n° 162.281 ; C. 1905, II, 726.

⁽³⁾ H. HIBBERT, *J. of Am. Ch. Soc.*, 1915, t. XXXVII, p. 1755.

Le traitement est extrêmement simple : il suffit d'additionner l'aldol d'environ 2 o/o de son poids d'acide oxalique (de préférence préalablement desséché à l'étuve à 100°) et de faire bouillir doucement la masse de manière à provoquer une lente distillation. Le liquide qui passe est uniquement constitué par un peu d'acétone, de l'eau légèrement acide et de l'oxyde de mésityle qu'on obtient pur bouillant de 125 à 135° (128°) en le rectifiant à nouveau après l'avoir neutralisé et séché sur du sulfate de sodium ou sur du carbonate de potassium, mais non sur du chlorure de calcium dont il dissout une quantité appréciable.

Le rendement est sensiblement théorique et l'acide oxalique employé se retrouve en grande partie au fond de l'appareil distillatoire avec une trace d'huiles noirâtres.

III. — CONCLUSION

Etant donné les faits relatés dans les paragraphes précédents, on voit immédiatement apparaître comme possible une simplification dans la technique de la préparation de de l'oxyde mésityle.

En effet, puisqu'en se plaçant dans les conditions voulues l'action de la soude sur l'acétone ne donne pour ainsi dire pas d'autres produits de condensation que l'aldol de Heintz, il n'est évidemment pas nécessaire d'isoler intermédiairement ce dernier à l'état pur.

D'autre part, si l'on s'adresse à l'acide oxalique comme agent de déshydratation, il est clair qu'on peut aussi, immédiatement après la condensation, employer ce même acide comme agent de neutralisation au lieu d'avoir recours à un courant de gaz carbonique.

On gagne dès lors beaucoup de temps en opérant simplement de la manière suivante :

On commence par former l'aldol de Heintz en agitant comme il a été dit ci-dessus, pendant 30 heures au moins et à

basse température, des volumes égaux d'acétone ordinaire et de lessive de soude caustique du commerce à 37° Baumé ($d = 1,32$ environ). On décante ensuite la liqueur alcaline que l'on conserve pour d'autres opérations analogues, et, avant que la solution cétonique n'ait eu le temps de se réchauffer, on la neutralise exactement au tournesol par addition d'acide oxalique en poudre. Ce traitement a pour résultat d'éclaircir la couleur du liquide et de provoquer un faible précipité d'oxalate de soude qu'on filtre quand il est rassemblé. On récupère alors par distillation au bain-marie l'acétone inaltérée puis on dissout de nouveau ⁽¹⁾, dans le résidu encore chaud, environ 4 o/o de son poids d'acide oxalique sec et pulvérisé destiné cette fois à provoquer la déshydratation. On réalise finalement cette dernière en chauffant le tout soit à feu nu, soit au bain d'huile en s'arrangeant de manière à faire distiller lentement l'oxyde de mésityle brut qu'on purifie comme il a été dit plus haut.

Un grand nombre d'opérations ainsi conduites, dans une salle où la condensation s'est effectuée à une température qui ne dépassa jamais + 8° C., ont donné les moyennes suivantes :

Acétone employée : 1 kg. ; acétone retrouvée : 0 kg. 800 ;

Oxyde de mésityle obtenu pur (Eb. : 125-135°) : 0 kg. 125.

Ce dernier chiffre représente, par conséquent, un rendement net d'environ 75 o/o de la théorie si l'on ne tient compte que des 200 g. d'acétone ayant réellement pris part à la réaction. Il s'élève encore par la rectification des portions intermédiaires et nous sommes convaincus que les résultats auraient encore été meilleurs si nous avions pu effectuer la condensation à température plus basse.

On remarquera que les quantités d'oxyde de mésityle pré-

(1) Il est préférable d'ajouter ainsi en deux fois l'acide oxalique nécessaire à la neutralisation et à la déshydratation plutôt que de tout mettre en une seule fois car dans ce dernier cas la déshydratation commence à s'effectuer pendant que l'acétone inaltérée distille et celle-ci entraîne un peu d'oxyde de mésityle,

parables par ce procédé ne dépendent que de la dimension des appareils dont on dispose. En outre, l'opération est des plus économiques : elle ne nécessite en effet aucun lavage, aucune manipulation délicate et la lessive de soude employée peut en principe servir indéfiniment. On ne perd donc rien, si ce n'est un peu d'acide oxalique.

En un mot, pour transformer des quantités illimitées d'acétone à l'aide d'un volume une fois donné de lessive de soude, on n'a besoin que d'un peu de froid et de mouvement pour la condensation puis d'un peu de chaleur pour les distillations.

*Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des sciences de Lyon.*

LES SELS HALOGÉNÉS DU TELLURE

Par M. DAMIENS

(6-10-22)

2^e MÉMOIRE

On a décrit trois oxydes de tellure : TeO , TeO^2 , TeO^3 .

Au premier, décrit par divers auteurs, correspondent des sous-sels halogénés : TeCl^2 , TeBr^2 , Tel^2 ; ce serait un oxyde basique. Le second, qui est l'oxyde de tellure ordinaire, est *Ann. de Chim.*, 9^e série, t. XIX (Janvier-Février 1923).

indifférent ; les sels de tellure normaux lui correspondent : TeCl_4 , TeBr_4 , Tel_4 , sulfate et nitrate basiques, ainsi que les tellurites.

Nous étudierons successivement les iodures, les bromures et les chlorures.

Iodures de tellure.

L'étude des produits de réaction de l'iode et du tellure a été entreprise pour la première fois par Berzélius, qui a décrit plusieurs iodures de tellure. Il a montré que l'iode et le tellure sont miscibles en toutes proportions, ce qui rend assez délicate la séparation de produits définis. D'après lui, trois composés pourraient se former, suivant les proportions relatives des éléments mis en jeu : Tel^2 , Tel^4 , Tel^6 .

Sous-IODURE Tel^2 . — On l'obtient, selon Berzélius ⁽¹⁾, en chauffant modérément un mélange de deux parties d'iode et une partie de tellure. Il se dépose par sublimation des flocons noirs cristallins d'aspect un peu métallique. Ce corps fond facilement. Chauffé rapidement, il perd de l'iode en laissant une masse d'apparence métallique. L'eau ne l'attaque pas, même à l'ébullition. Il n'a pas été donné d'analyse. Hampe ⁽²⁾, étudiant la conductibilité électrique du sous-iodure Tel^2 fondu, observa que le liquide résultant de sa fusion conduit bien le courant, que, dans ces conditions, de l'iode se dégage et le tellure libéré se dissout.

D'après Guthier et Flury ⁽³⁾, ce composé Tel^2 n'existerait pas. En soumettant à la sublimation un mélange correspondant à la formule Tel^2 , il y a toujours décomposition avec perte d'iode, de sorte que les quantités d'iode trouvées à l'analyse s'écartent de 1 à 3 o/o de la proportion attendue.

(1) BERZÉLIUS, *Ann., Chim. Phys.*, (2) 58. 271, 1835.

(2) HAMPE, *Chem. Zeit.*, t. XII, p. 122, 1888

(3) GUTHIER et FLURY, *Zeit. anorg. Ch.*, t. XXXII, p. 108, 1902.

Si le mélange sublimé renferme beaucoup plus d'iode que la normale, on ne peut pas non plus obtenir une combinaison de formule Tel^2 .

Jaeger et Menke ⁽¹⁾, étudiant la courbe de fusibilité des mélanges d'iode et de tellure en proportions variables, ont conclu de même à l'inexistence de ce composé Tel^2 . L'étude des tensions de vapeurs des mélanges plus riches en iode que le tétraiodure a conduit, d'autre part, Wright ⁽²⁾ à admettre le tétraiodure, sans envisager d'autre combinaison.

Dans un autre ordre d'idées, Olivari ⁽³⁾, étudiant les propriétés de l'iode comme dissolvant cryoscopique, a admis que le tellure s'y dissout en donnant le composé Tel^2 . Une étude identique faite par Beckmann et Hanslian ⁽⁴⁾, soit par la méthode cryoscopique, soit par la méthode ébullioscopique, a conduit ces auteurs à considérer que le tellure réagit sur l'iode fondu en formant, en solution diluée, des molécules qui contiennent en moyenne moins de deux atomes de tellure. Ils n'envisagent pas la formation d'une combinaison.

On trouve dans les différents travaux que nous venons de rappeler des contradictions entre les conclusions des auteurs. Il semble que l'existence du composé Tel^2 est très douteuse, mais les données cryoscopiques ne trouvent pas leur interprétation, et les conditions de formation du corps cristallisé décrit par Berzélius méritent d'être étudiées.

TÉTRAIODURE Tel^4 . — Berzélius a obtenu pour la première fois le tétraiodure de tellure en faisant réagir l'iode et le tellure finement pulvérisés et placés sous peu d'eau. Menke ⁽⁵⁾ l'a préparé par fusion des éléments en proportions théori-

⁽¹⁾ JAEGER et MENKE, *Zeit. anorg. Ch.*, t. LXXV, p. 241-256, 1912; t. LXXVII, p. 320, 1912.

⁽²⁾ WRIGHT, *Chem. Soc.*, t. CVII, p. 1527, 1915.

⁽³⁾ OLIVARI, *Atti. r. Acad. Linc.*, t. XVIII, p. 284, 1909.

⁽⁴⁾ BECKMANN et HANSLIAN, *Zeit. anorg. Ch.*, t. LXXX, p. 221, 1913.

⁽⁵⁾ MENKE, *Zeit. anorg. Ch.*, 77. 382. 1912.

ques, Wright par fusion du tellure avec un léger excès d'iode, éliminé ensuite par un courant d'air à 100°. D'autres méthodes furent aussi utilisées : action de l'acide iodhydrique sur l'acide tellureux (Berzélius), ou sur l'acide tellurique (Gutbier et Flury), décomposition de l'iodhydrate $\text{TeI}^4 \cdot \text{HI} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Metzner, Jaeger et Menke).

D'après Berzélius, le tétraiodure de tellure se présente en cristaux gris de fer à éclat métallique. Sublimé, il se décompose. Il peut être fondu et il distille en dégageant d'abord de l'iode pur, puis de l'iode chargé de plus en plus de tellure, jusqu'à ce qu'enfin il ne reste que du tellure retenant de l'iode. L'eau froide attaque très faiblement le tétraiodure : il se formerait un sel basique et de l'acide iodhydrique ; l'eau bouillante a une action plus marquée, il se formerait un sel basique gris-brun, qui se présente en pseudomorphose du produit initial, et que l'on ne peut arriver à rendre blanc en prolongeant les lavages. Le tétraiodure est soluble dans l'alcool, mais même dans l'alcool anhydre, il se décompose en partie.

L'étude du tétraiodure a été reprise. C'est un composé qui apparaît très bien défini. Gutbier et Flury ont montré que sa décomposition par l'eau ne conduit pas, comme l'a prétendu Berzélius, à la formation d'un sel basique. Le produit de réaction est plus simplement de l'oxyde TeO^2 et la formule d'hydrolyse est la suivante :



HEXAIODURE. — L'existence de ce composé a été supposée par Berzélius à la suite de l'observation suivante : de l'acide tellurique et de l'acide iodhydrique étant mêlés ensemble, donnent une solution claire et brune, même si l'on emploie plus d'acide tellurique que n'en peut décomposer l'acide iodhydrique. De plus, il ne se précipite pas d'iode, ce qui semble faire admettre l'existence en solution d'une combinaison TeI^6 . On ne peut l'obtenir à l'état solide ; par évaporation, de l'iode se dégage. En mélangeant des solutions

très concentrées d'acide tellurique et d'acide iodhydrique, le composé formé se précipite : c'est de l'iodure ordinaire Tel^4 . Cette dernière conclusion a été retrouvée par Gutbier et Flury.

L'existence d'un hexaiodure reste donc très problématique. Elle a été niée par Menke à la suite de nouvelles recherches.

Il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de ces combinaisons, pour élucider les points qui paraissent obscurs et chercher pour quelles raisons les conclusions de nombreux auteurs sont contradictoires.

Etude du sous-iodure Tel^2 de Berzélius.

1° Analyse thermique et métallographie. — Pour étudier la combinaison possible Tel^2 , dont nous avons vu l'existence comme composé défini souvent contestée, nous avons fait tout d'abord l'étude thermique du système iode-tellure, reprenant ainsi le travail de Jaeger et Menke, et, de plus, appuyant nos observations sur l'examen métallographique des mélanges correspondant aux différentes courbes obtenues.

Lorsqu'on examine avec détails le mémoire de ces derniers auteurs, on est frappé tout d'abord de la netteté de la courbe qu'ils figurent, et parallèlement du nombre très faible de points qui ont été réellement déterminés. Ces points d'ailleurs ne se placent pas en réalité sur une courbe aussi précise que celle qui est représentée. Nous donnons ci-contre la courbe vraie, tracée exactement d'après les faits de l'expérience (fig. 5).

On peut voir sur cette courbe, que le premier eutectique, fusible, dit le texte, à 165° , a eu en réalité, dans les différents essais, des points de fusion se plaçant entre 129° et 165° , ce qui marque des écarts atteignant 36° pour un produit qui devrait toujours fondre à point fixe.

D'autre part, la détermination des durées de cristallisa-

tion des eutectiques, si précieuse pour la recherche des composés définis, n'est faite que très superficiellement, dans 5 essais seulement sur 9 pour ce même eutectique.

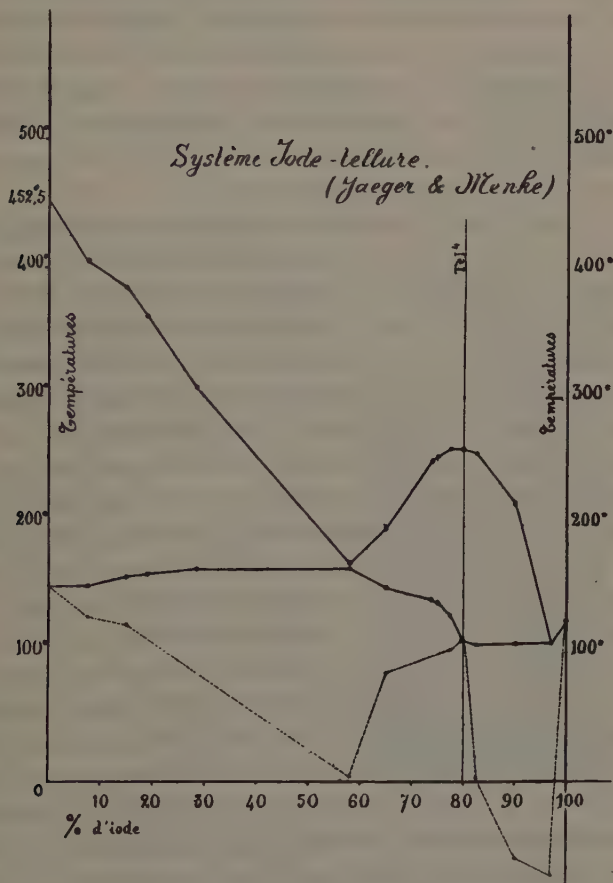


Fig. 5.

Ces premières critiques faites, il était résulté de nos premières expériences que les conclusions des précédents auteurs devaient être erronées. Nous en avons cherché les

raisons dans leur mode opératoire, dont nous avons pu découvrir les défauts.

1° Ils préparent tout d'abord les mélanges d'iode et de tellure en les fondant en vase fermé à 500°. Or, déjà à 150°, tous ces mélanges sont nettement dissociés. A 500°, la tension de dissociation doit être considérable. On peut admettre que l'appareil employé supportait cette pression, et que la masse fondue et refroidie étant solidifiée, la composition moyenne restait déterminée. Il apparaît toutefois qu'il y a là une assez grande difficulté expérimentale.

2° La critique la plus grave et la plus instructive se rapporte au procédé employé pour déterminer les courbes de fusibilité. Tout d'abord, il est fait usage pour la mesure des températures d'un coupe thermo-électrique placé dans un tube de protection en verre dur. Pendant le refroidissement, disent les auteurs, « un mouvement de la masse était impossible, de sorte que fréquemment la mesure de la durée de la cristallisation était incertaine ». Les mélanges étudiés ici sont en effet très mauvais conducteurs de la chaleur et la couche d'air interposée entre la pince et le tube de verre gêne encore l'établissement de l'équilibre de température. Tous nos essais faits en opérant avec une pince thermoélectrique, et sans agiter, ne nous ont pas donné satisfaction.

3° D'autre part, Jaeger et Menke n'ont pas eu l'idée que l'oxygène de l'air pouvait intervenir pour oxyder leur produit durant le chauffage, produisant ainsi des quantités variables d'oxyde. Nous avons constaté qu'un mélange d'iode et de tellure traité par leur méthode renferme finalement en réalité du tellure, de l'oxyde et de l'iodure. Cela explique la variation des paliers eutectiques.

C'est après avoir fait ces constatations qui jetaient un doute sur les conclusions de ces auteurs que nous avons résolu de reprendre avec détail l'analyse thermique des mélanges d'iode et de tellure, en tenant compte des observations précédemment faites.

Nous utilisons un appareil constitué par un tube de verre V de 90 mm. de hauteur, fermé à sa partie inférieure, et dont le diamètre est de 25 mm. sur sa plus grande largeur, et seulement de 10 mm. à la partie supérieure, ce qui donne à l'ensemble l'aspect d'un flacon muni d'un goulot. Un tube latéral coudé de 5 mm. de diamètre et 80 de longueur est soudé auprès de ce goulot. Celui-ci est muni d'un bouchon de liège traversé par un thermomètre très fin dont le réservoir affleure au fond du tube. Le tube latéral peut être mis en relation avec un appareil producteur de gaz carbonique.

Dans le tube laboratoire ainsi disposé, on place de l'iode et du tellure en proportions connues. Le récipient est taré muni de son thermomètre, avant et après l'expérience. Pour déterminer la courbe on le place dans un petit vase de quartz Q dont les dimensions sont telles qu'il l'enveloppe parfaitement et celui-ci est placé dans un four Le Roy, qui a été rempli aux deux tiers de sable lavé (fig. 6).

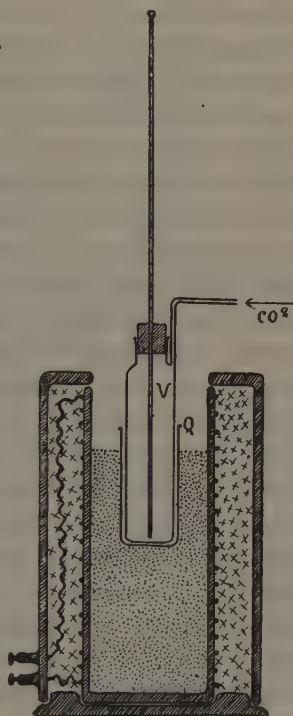


Fig. 6.

On chauffe le four lentement, tandis qu'un très faible courant de gaz carbonique est maintenu dans le tube ; lorsque la masse est entièrement liquéfiée et que l'on a dépassé d'environ 50° le point de solidification commençante présumé, on abandonne au refroidissement. En agitant constamment à l'aide du thermomètre, on note minute par minute

les températures. La vitesse de refroidissement devient constante assez rapidement, ce qui correspond, dans notre appareil, à un abaissement de 3° par minute. Lors de la solidification commençante, la chute beaucoup moins rapide est seulement de 1° à $1^{\circ}5$ par minute. Le point est donc noté très exactement.

Dans quelques cas, nous avons observé une surfusion assez gênante. Le point de solidification commençante a pu être déterminé tout de même de deux façons différentes : 1° par ensemencement à l'aide d'une petite quantité de matière solide venant d'une expérience antérieure ; 2° lorsque nous opérions, comme nous allons l'indiquer avec détails, avec des produits ayant servi à d'autres déterminations, auxquels nous ajoutions de l'iode ou du tellure, pour en changer la composition, il suffisait si nous observions la surfusion en suivant la courbe de droite à gauche, c'est-à-dire vers les produits plus riches en tellure, de la suivre de gauche à droite, pour que sur la surfusion ne se produise plus.

La durée des paliers est déterminée très exactement, parce que la fin de la cristallisation est observée avec une grande netteté. Comme le montre la figure qui représente notre appareil, la masse du four électrique et du sable qu'il renferme est considérable, à côté de celle de la matière en expérience. Dans la détermination de la courbe, pendant toute la durée de la solidification, qui dure souvent, dans nos expériences, de 45 minutes à une heure, le four, en contact avec l'atmosphère, continue à se refroidir normalement. Quand la solidification est terminée, le four est beaucoup plus froid que la substance, la température de celle-ci s'abaisse alors avec une très grande rapidité. La chute de température atteint 8 à 9° à la minute, au lieu de 2° normalement. La fin de la cristallisation peut donc être notée avec précision.

Ce mode opératoire très simple nous a paru présenter les avantages suivants :

1^o La composition de la masse en expérience est connue très exactement. Dans le cours d'un essai conduit normalement, le poids du tube ne varie pas ou ne varie que très peu (au plus de 0 g. 02, à 0 g. 03, ce qui est insignifiant pour une masse d'environ 50 à 70 g.). On peut donc utiliser un produit déjà fondu, pour déterminer une autre courbe, après avoir ajouté l'un ou l'autre élément en quantité mesurée. Finalement, il suffit, ayant ainsi fait plusieurs déterminations, d'analyser le produit final, pour vérifier sa composition.

En opérant ainsi, on ne peut pas utiliser un tube laboratoire en quartz qui, ayant un coefficient de dilatation beaucoup plus faible que la masse compacte et solide qu'il renferme, se brise en éclatant lorsqu'on le réchauffe. C'est pourquoi, après quelques essais infructueux, nous avons adopté le verre pour la construction du tube, nous contentant de l'entourer d'un tube de quartz.

Cela permet, si le récipient de verre se brise, de sortir l'ensemble du four et de le refroidir brusquement dans un bain d'eau. On évite ainsi des pertes de matière par écoulement du liquide dans le four, ou par volatilisation.

2^o La substance étant chauffée dans un courant de gaz carbonique, l'action de l'oxygène de l'air est évitée. Nous avons pu ainsi chauffer du tellure pendant plusieurs heures à 400° sans variation sensible de son poids.

3^o Pendant toute la période de refroidissement, où sont faites les déterminations, on maintient une agitation constante, à l'aide du thermomètre sur lequel sont lues les températures, ce qui est nécessaire, à cause de la mauvaise conductibilité des produits. On peut noter ainsi assez exactement la fin de la cristallisation et établir par conséquent la courbe des durées de cristallisation des paliers.

L'iode est obtenu par purification de l'iode commercial. Dans ce but, on mélange celui-ci avec 25 o/o de son poids d'iodure de potassium, et l'on soumet le mélange intime

obtenu à une sublimation très lente, correspondant sensiblement à la volatilisation de 2 g. à l'heure. L'opération est renouvelée trois fois.

Les thermomètres sont des thermomètres Baudin, gradués de 0° à 460°, dont la cuvette, très petite, renferme environ 0 cm³ 10 de mercure. Comme l'on opère sur des poids de substance d'environ 50 à 70 g., celle-ci fournit facilement et à tout instant les calories nécessaires pour échauffer le thermomètre.

L'inconvénient reconnu de l'emploi de thermomètres pour la détermination des courbes thermiques, c'est que les lectures doivent être soumises à une correction. Celle-ci est faite ici très facilement, par la mesure, dans l'appareil lui-même, de constantes physiques connues et voisines des points critiques à corriger.

Nous donnons, dans un tableau, le résultat de très nombreuses déterminations faites par la méthode précédente. Ces chiffres permettent de construire une courbe qui est représentée ci-contre.

Les expériences ont été faites dans l'ordre de classement des lettres qui les désignent, de A à Z, puis ZA, ZB, ZC, etc..., XA, XB..., à XP. Lorsqu'on est parti d'un mélange initial nouveau, les lettres indicatrices sont accompagnées du signe +.

Les points singuliers sont fixés avec certitude par les déplacements effectués le long de la courbe, qui auraient mis en évidence la moindre erreur. C'est ainsi que le produit F a été divisé en deux parts, l'une enrichie en tellure (G, H, I, J, etc.), l'autre enrichie en iode (G', H', I', J').

Les produits renfermant moins de 22,5 o/o et ceux entre 71,4 et 79,93 o/o d'iode ne peuvent être examinés, car ils sont trop fortement dissociés aux températures où il faudrait les porter.

Comme l'avaient constaté Jaeger et Menke, la courbe thermique ne met en évidence qu'un seul composé défini : le

tétraiodure TeI^4 , mais nos résultats sont par ailleurs très différents de ceux de ces derniers auteurs.

Numéro d'ordre	Iode o/o	Solidifica- tion commen- çante	Palier A B.	Palier C B.	Trainage et fin de cristalli- sation	Durée o/o gr. en min.		
						A B.	C B.	Trainage
	Tellure pur....		453°....					
Z D	22,50	355°	183°5			13		
J	29,71	299	183,5			23,4		
K	34,44	280,5	183,5			30		
I	38,08	263	183,5			37,8		
L	39,87	256	183			(1)		
H	42,26	235	183,5			48,5		
G	45,66	204	183			50		
M	45,96	202	183,5			52		
N	47,88	195	183,5			(1)		
F	48,63	Surfusion	183			55		
O	49,62	192°	183,5			55		
P	51,64	188	183,5			56		
E	52,00	Surfusion	183,5			47		
Q	52,56	187°	183			45		
R	52,84	186,5	183,5			42		
S	53,23	186	183,5		180°	43		(1)
T	53,87	184,5	183,5		179	30		15
U	54,53	184	183,5		177,5	22		32
D	54,90	Surfusion		176°			10	
V	55,23	180°8		176,3			15	
W	56,02	179,8		176,3			16,5	
X	56,91	179		176,3			24	
G'	57,04	178		176			(1)	
Y	58,09	177,5		176,3			33	
C	58,76	Surfusion		176,5			49	
Z	59,38	177°		176,5			44	
H'	60,20	178,8		175,5			44,5	
B	61,63	184		175,5			38,5	
Z A	62,85	192		176,5			(1)	
I'	64,13	197,5		175,5			34	
A	66,55	215		176,3			32	
Z B	70,08	235		176			24	
J'	71,43	242,5		175			17	
Z C	75,08	Très forte vaporisation à l'échauffement vers 270° (Tel').... 280° (sous pression).						
	79,03							

(1) Durée non mesurée.

(1) Durée non mesurée.

Numéro d'ordre	Iode o/o	Point d'ébullition	Solidification commençante	Palier D	Durée o/o g. en minutes
X E	82,65	(¹)	non déterminable	113°5	»
X P	84,15	184°5	» (²)	113,5	»
X O	86,25	185	» (²)	113,5	23
X N	88,03	185	» (²)	113,5	28
X M	89,75	» (¹)	»	113,5	37,5
X D	90,86	» (¹)	»	113,3	47,5
X L	91,07	» (¹)	»	113,5	49,5
X C	93,24	185°5	»	113,5	60
X B	93,39	185,5	»	113,5	70
X K	95,97	» (¹)	»	113,5	73
X J	97,34	» (¹)	»	113,5	84
X I	98,22	» (¹)	»	113,0	80
X H	99	» (¹)	»	113,5	85
X G	99,54	» (¹)	»	113,5	85
X A+					
X F+	100	184°35	114°2		

(¹) Ce point n'a pas été atteint au cours de l'essai.
 (²) Au voisinage du point d'ébullition, la masse est constituée par une pâte, où l'on aperçoit beaucoup de cristaux.

Nous avons observé sur cette courbe un point d'eutexie E et un point de transition E'. Celui-ci correspond au dépôt d'une solution solide de tétraiodure dans le tellure. Il y a donc une zone de solubilité limitée du tétraiodure dans le tellure. La courbe des durées de cristallisation appuie exactement les conclusions des courbes de solidus et de liquidus. Les maxima de durée correspondent, pour le palier de transition, au point péritectique B ; pour le palier eutectique, au point eutectique E.

Ces constatations faites, il nous a paru important de compléter les conclusions ainsi acquises par une étude métallographique des mélanges précédemment soumis à l'analyse thermique.

Pour le polissage, de petits fragments de la substance

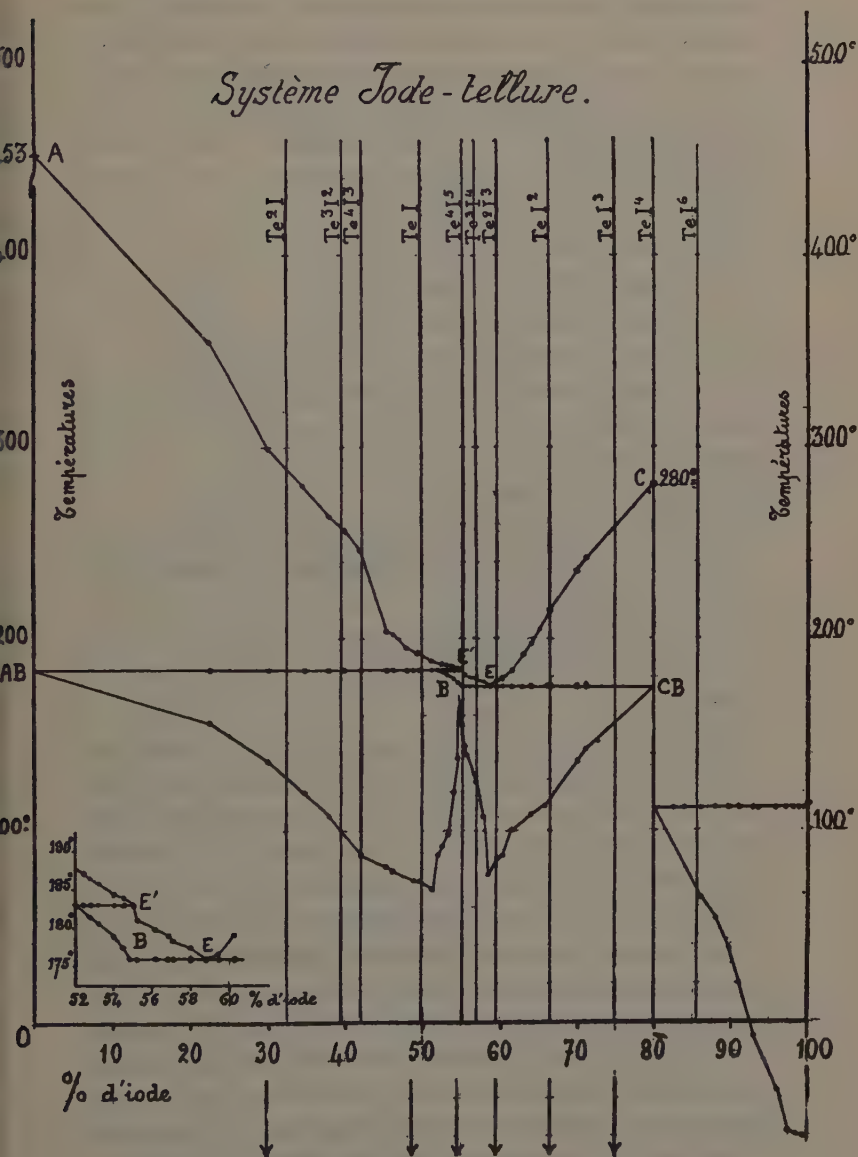


Fig. 7.

étudiée sont placés dans des tubes de laiton d'un diamètre extérieur de 15 mm. et d'une épaisseur de 1 mm. On les enrobe dans la gomme laque, coulée de façon à remplir le tube, à sa température de fusion. On dégrossit à la meule, puis avec des émeris de finesse croissante, et finalement on fait un polissage sur un drap qui est imprégné d'une suspension d'alumine très fine.

Cinq constituants ont pu être ainsi mis en évidence dans les différents produits examinés :

A. — Des cristaux de tellure, blancs, très brillants, relativement durs, inattaquables par l'eau.

B. — Des cristaux gris clair, inattaquables ou très lentement attaquables par l'eau, en présentant des zones concentriques d'attaque, comme le font les solutions solides de concentrations variables.

C. — Des cristaux de tétraiodure de tellure TeI_4 , de couleur grise assez foncée, attaquables par l'eau lentement, plus vite par l'ammoniaque diluée.

AB. — Un corps qui est homogène, et d'aspect très brillant, quoique moins vif que celui du tellure (voir la note ci-dessous).

CB. — Un eutectique. Le polissage seul n'en fait pas apparaître les constituants : il semble alors homogène, et un peu moins brillant que le constituant AB. L'ammoniaque l'attaque en faisant apparaître deux constituants qui se différencient parce que l'un est attaqué plus facilement que l'autre, et parce que leur coloration est légèrement différente.

Ces données fournies par l'examen métallographique permettent d'appuyer de façon remarquable l'explication rationnelle de la courbe thermique : il suffit pour s'en rendre compte de juxtaposer les données des deux séries d'expériences. Les cinq constituants sont portés dans le tableau ci-dessous qui indique en outre la composition des produits, où ces mêmes constituants ont été observés à l'examen

métallographique. Les flèches portées sur notre courbe se rapportent à la place que ces produits y occupent.

	Composition o/o d'iode					
	29,71	48,63	54,53	59,38	66,55	75,08
A. Tellure.	X	X	X ⁽¹⁾			
B. Solutions solides Te-TeI ⁴ (composition variable)			X			
A. B. Solution solide Te-TeI ⁴ (52,5 o/o d'iode) ⁽¹⁾ . . .	X	X	X			
C. Tétraiodure Te I ⁴				X	X	X
C. B Eutectique TeI ⁴ — Solu- tion solide				X	X	X

⁽¹⁾ La formation ou la décomposition de la solution solide AB résulte d'une réaction à température constante entre le tellure et le liquide de composition E' ($n = 2$. $\varphi = 3$. $V = 0$).

Dans certaines parties, refroidies plus rapidement, il y a trempe des produits en cours de réaction, et du tellure subsiste en faux équilibre (par exemple dans le produit à 54,53 o/o d'iode). Lors de l'attaque des surfaces polies, l'eau fait apparaître lentement, sur la surface polie, l'ammoniaque diluée plus rapidement, deux constituants différenciés, l'un inattaquable, restant brillant et semblable au tellure, l'autre attaquable.

L'aspect métallographique de tels produits nous a trompé au début de nos recherches, et nous a fait faire une erreur d'interprétation sur la véritable nature de cette solution solide, que nous avons prise un moment pour un eutectique (C. R. 171. 1140. 1920). Cette erreur a été aussitôt rectifiée (Bull. Soc. Chim. 29. 512. 1921).

Le produit de composition TeI², fondu et refroidi, laisse cristalliser d'abord du tétraiodure à partir de 215°, la température s'abaisse régulièrement, puis à 176°3 se dépose l'eutectique tétraiodure — solution solide jusqu'à complète solidification. Ces deux constituants se retrouvent à l'examen métallographique.

En ce qui concerne la partie de courbe correspondant aux mélanges plus riches en iode que le tétraiodure, elle nous a montré que le tétraiodure de tellure est presque insoluble

dans l'iode liquide. L'iode pur fondant à $114^{\circ}2$ et bouillant à $184^{\circ}35$ (Ramsay et Young), l'eutectique iode-Tel⁴ fond à $113^{\circ}2$ et bout à 185° . On ne peut pas tracer la courbe de solidification commençante pour cette raison, la température nécessaire pour la fusion totale étant plus élevée que le point d'ébullition de la solution saturée. Les chiffres donnés ici par Jaeger et Menke sont donc faux. De même les mesures cryoscopiques d'Olivari d'une part, Beckmann et Hanslian d'autre part, n'ont aucun sens.

En résumé, les points critiques de notre courbe sont les suivants :

	Composition o/o d'iode	Point de fusion
A. Tellure	0	453°
A. B. Solution solide tellure-tétraiodure.	52,5	décomposée à $183,5$
B. Solutions solides tellure-tétraiodure.	52,5 à 55	d°
C. B. Eutectique tétraiodure : solution solide tellure-tétraiodure.	58,7	$176,3$
C. Tétraiodure Tel ⁴	79,93	280 sous pression
D. Eutectique iode-tétraiodure	Traces de Tel ⁴	$113,5$ Ébullition : 185
E. Iode	100	$114,2$ Ébullition : $184,35$

Le corps de formule Tel² n'a donc pas la nature d'un composé défini. Il se présente comme un mélange de deux substances : du tétraiodure et une solution solide de tellure et de tétraiodure, tous deux partiellement mêlés en un eutectique. L'analyse thermique et la métallographie appuient cette conclusion.

2^o ÉTUDE DE LA VAPORISATION. — Nous avons indiqué sommairement dans notre exposé bibliographique que Wright,

mesurant directement les tensions de vapeur de mélanges d'iode et de tellure, avait été conduit à admettre l'existence d'un seul composé défini Tel^4 . Voici les résultats de ses expériences :

Composition du produit initial	Iode o/o	Température	Tension de vapeur
1 ^o Iode pur	100	99 ⁰⁶	44,2
2 ^o Iode 100,0			
Tellure. . . . 7,3	93,19	100 ⁰¹	45
3 ^o Iode 100,0			
Tellure. . . . 8,9	91,83	100 ⁰²	45 ⁰⁴
4 ^o Tétraiodure	79,93	150 ⁰	nulle

Aucune mesure n'a été faite sur des mélanges moins riches en iode que le tétraiodure : les faits énoncés n'apportent donc aucune donnée sur le composé hypothétique Tel^2 . Du fait que les tensions mesurées sont sensiblement les mêmes pour les produits 2 et 3 que pour l'iode, l'auteur conclut que dans aucun cas les produits de fusion de l'iode et du tellure ne donnent de solution solide. Nous avons montré antérieurement que cette conclusion est erronée dans sa généralité : entre 80 o/o d'iode et l'iode pur, zone étudiée ici, il y a une solubilité très faible du tétraiodure dans l'iode et abaissement de la tension, non constaté par les expériences trop peu sensibles de Wright, indiqué précédemment dans nos propres essais par l'accroissement du point d'ébullition de l'iode.

La mesure directe et précise des tensions de vapeur d'iode est d'ailleurs délicate : la méthode suivie par Wright est celle d'Ostwald, consistant à mesurer la quantité de substance nécessaire pour saturer un certain volume d'air : elle s'appliquerait difficilement à la mesure de tensions faibles. Nos propres expériences que nous allons décrire, démontreront d'ailleurs l'erreur que l'on ferait en voulant tirer des conclusions des mesures directes de tension, la vaporisation étant toujours accompagnée de dissociation, et les lectures faites se rapportant à deux phénomènes superposés.

Le tétraiodure de tellure et les produits d'iode et de tellure moins riches en iode que ce dernier commencent à émettre des vapeurs vers 120° , contrairement à l'affirmation de Wright qui donne 150° . A cette dernière température, les vapeurs émises sont seulement plus considérables.

Pour étudier la vaporisation des mélanges d'iode et de tellure nous avons eu recours à une méthode indirecte d'un usage très simple et rapide. Le principe est de chauffer dans le vide à des températures aussi basses que possible des mélanges de compositions différentes, et d'étudier les fractions obtenues dans cette opération.

Parmi les produits ayant été soumis à l'analyse thermique, et examinés au microscope, donc de *composition et de constitution connues nettement*, nous avons prélevé sept mélanges de compositions différentes.

Après pulvérisation et tamisage (tamis n^o 50), un poids connu de chacun de ces produits a été placé dans un tube de verre qui fut scellé après qu'on y eut fait le vide. Les tubes furent disposés en faisceau et placés dans un thermostat constitué de la façon suivante :

Une masse d'aluminium obtenue par moulage dans un creuset de terre, ayant la forme d'un récipient ouvert, présente les caractéristiques suivantes : diamètre extérieur : 65 mm., hauteur 80 mm., épaisseur 12 mm., épaisseur du fond 20 mm. On la met à l'intérieur d'un four Le Roy n^o 2, et on l'entoure de sable fin. Les tubes y sont placés, la partie supérieure étant sortie du four, et l'on remplit les espaces libres avec de la poudre d'aluminium ou de zinc. A l'aide d'amiante, on bouche les points par où le sable ou la poudre pourraient s'écouler, et l'on couche le four avec une inclinaison d'environ 45° . On peut placer un thermomètre au milieu du faisceau de tubes pour en prendre la température. Le four ainsi disposé est monté en série sur un groupe de plusieurs fours faisant résistance fixe, et d'une résistance métallique réglable. Dans ces conditions, sous 1 ampère 5, la

température de la masse atteignait 150° de façon sensiblement invariable.

Deux séries d'essais furent faites, l'une à 150° , l'autre à 170° , température où les produits restent entièrement solides. La chauffe a duré 80 heures dans l'expérience à 150° , 5 h. 30 dans celle à 170° .

En fin d'expérience, chaque tube renfermait trois produits différents : un résidu, un produit A déposé en un point correspondant à la sortie du four où la température était voisine de 100° , un produit B formant de gros cristaux dans les parties les plus froides du tube. Les produits B sont constitués par de l'iode pur, les produits A par du tétraiodure pur.

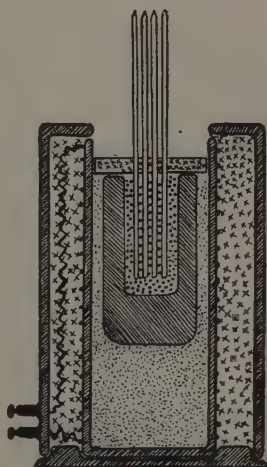


Fig. 8.

Voici, à titre d'exemple, les analyses des produits A et B obtenus dans l'expérience à 150° :

Composition initiale du produit chauffé Iode o/o	Produit A. Teneur en iode o/o Théorie pour TeI^4 79,93	Produit B. Iode o/o
30	79,96	98,69
45	80,10	100,04
54,53	80,10	99,34
59,38	79,78	100,80
66,55 (TeI^2)	80,06	101,70
75,08	80,03	101,60
79,93 (TeI^4)	79,90	99,74

Dans les essais à 170° , la teneur en iode des produits B variait de 79,84 à 80,07, et correspondait donc aussi à la composition du tétraiodure.

Ces résultats montrent que, dans tous les cas, deux phénomènes se superposent : sublimation du tétraiodure et dissociation. Les quantités de tétraiodure et d'iode sont fonction, la première de la sublimation, la seconde de la dissociation. Elles ne permettent pas d'apprécier avec quelque exactitude les tensions, car elles sont seulement fonction de la vitesse d'établissement des équilibres, elle-même dépendante de nombreux facteurs, mais leurs variations dans chaque série d'expériences parallèles permettent d'établir une série de courbes utiles. On peut ainsi tracer les courbes de vitesses de vaporisation, et celles qui sont relatives à la composition des vapeurs émises.

C'est ainsi que chaque partie ayant été pesée dans chaque tube, les résultats numériques suivants ont pu être obtenus :

1 ^o Température 150°. — Durée du chauffage : 80 heures.						
Numéro d'ordre	Produit initial	Produit distillé				
		Distillat total à l'heure 0/0 du produit initial	Quantités distillées à l'heure pour 100 gr. du produit initial		Composition moyenne de la vapeur émise Iode 0/0	Rapport Iode Tétraiodure
	Tétraiodure		Iode			
	Composition Iode 0/0		Courbe 1	Courbe 2	Courbe 2	Courbe 3
1	30	0,36	0,25	0,11	86,05	0,44
2	45	0,51	0,34	0,17	86,81	0,52
3	54,53	0,60	0,37	0,23	87,76	0,64
4	59,38	0,64	0,36	0,28	88,61	0,76
5	66,55 (Tel ²)	0,86	0,43	0,43	89,86	0,98
6	75,08	0,98	0,45	0,53	90,78	1,16
7	79,93 (Tel ⁴)	1,00	0,42	0,58	91,51	1,36

2 ^o Température 170°. — Durée du chauffage 5 h. 30.						
Numéro d'ordre	Produit initial	Produit distillé				
		Distillat total à l'heure o/o du produit initial	Quantités distillées à l'heure pour 100 gr. du produit initial		Composition moyenne de la vapeur émise Iode o/o	Rapport
			Iode			
	Tétraiodure		Iode	Tétraiodure		
	Courbe 1		Courbe 2	Courbe 2		Courbe 3
1	30	2,16	1,47	0,69	86,23	0,47
2	45	2,69	1,73	0,96	87,13	0,55
3	54,53	3,09	1,82	1,27	87,87	0,69
4	59,38	3,02	1,55	1,47	89,72	0,94
5	66,55 (Tel ²)	6,18	2,78	3,40	90,98	1,22
6	75,08	9,55	3,81	5,74	92,01	1,50
7	79,93 (Tel ⁴)	9,49	3,43	6,06	92,77	1,76

En ce qui concerne plus spécialement le produit de composition Tel² (66,55 o/o d'iode), voici les chiffres indiquant la composition moyenne des vapeurs émises dans des conditions différentes :

Température	Conditions d'expérience	Composition de la vapeur Iode o/o
150°	Vide (tableau ci-dessus)	89,86
170°	Vide (tableau ci-dessus)	90,98
220°	Vide	94,30
150°	Dans un courant de CO ²	94,12

L'ensemble de nos résultats permet les conclusions suivantes :

1^o Les courbes présentent un point anguleux au voisinage des points E ou E' de la courbe thermique, ce qui est lié à ce que, à gauche de E', tout le tétraiodure est à l'état de solution solide (zone 1) ; entre E et E', une partie est sous forme

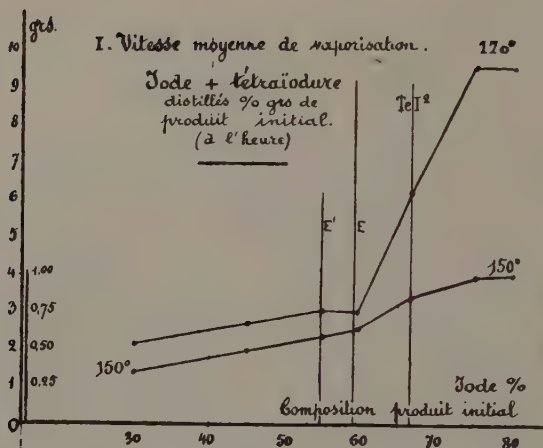


Fig. 9.

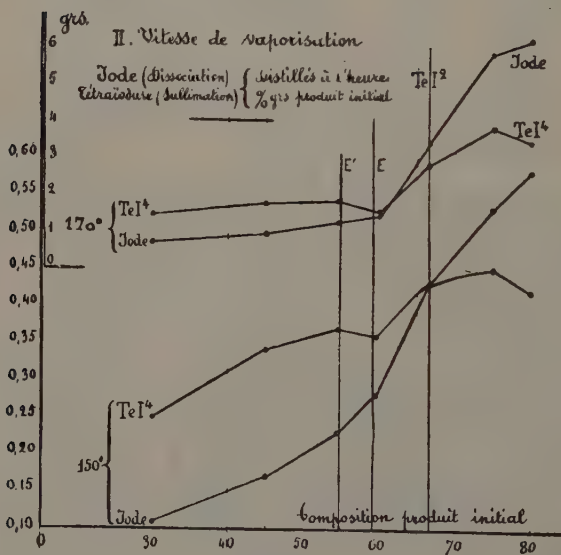
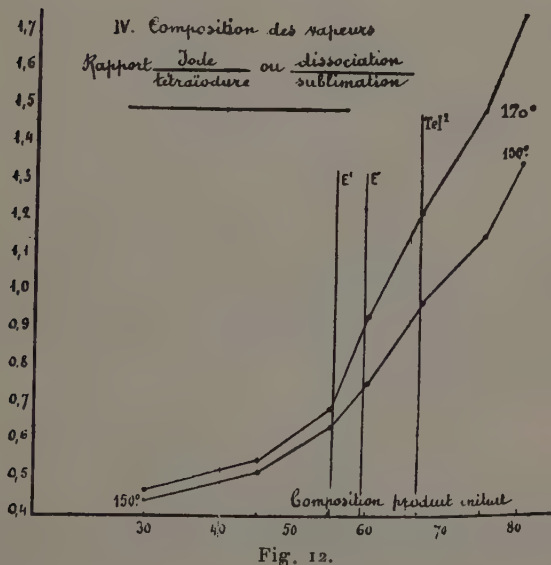
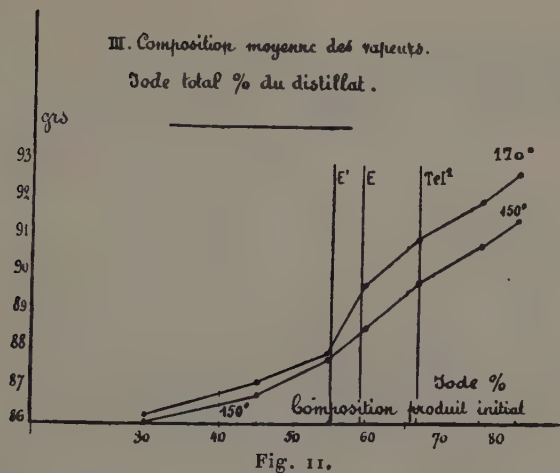


Fig. 10.

d'eutectique (zone 2, très courte); à droite du point E, il existe du tétraiodure libre (zone 3). A chacun de ces états particuliers correspondent des constantes de vaporisation.



2° La vaporisation (courbe 1) s'accroît quand la température s'élève et quand le produit s'enrichit en iode. Le système est en effet divariant (trois constituants et trois phases),

comme le montre l'application de la règle des phases aux faits observés ici pour la vaporisation :

Constituants indépendants : trois (tellure, tétraiodure et iode, puisqu'il y a dissociation); phases : trois :

	Zone 1	Zone 2	Zone 3
	—	—	—
Tellure (solide) . . .	X		
Solution solide . . .	X	X	X
Tétraiodure (solide) . .		X	X
Vapeur.	X	X	X

Pour les trois zones, $n + 2 - \varphi = 2$. La tension doit donc être fonction de la composition et de la température.

3° A droite du point E', la dissociation s'accroît plus vite que la sublimation, ce qui se manifeste par le croisement des courbes II dans chacune des expériences, et en outre par l'allure des courbes III et IV, qui s'écartent nettement l'une de l'autre à partir du point E'.

4° On n'observe aucune anomalie des courbes au point correspondant à la composition TeI^2 , ce qui démontre par un nouvel argument l'inexistence de ce corps comme composé défini.

En résumé, l'ensemble de notre étude démontre que l'iode et le tellure ne se combinent l'un à l'autre que pour donner un seul composé défini : le tétraiodure TeI^4 . Ni par fusion, ni par sublimation, on ne peut obtenir les corps TeI^2 et TeI^6 indiqués par Berzélius.

Étude du tétraiodure de tellure.

Nous avons rappelé plus haut la bibliographie de ce composé, dont nous avons repris l'étude détaillée. Au cours de l'étude critique des procédés employés jusqu'ici pour le préparer, nous avons constaté que le tétraiodure est dissocié bien avant sa fusion : sa préparation par fusion des deux éléments en proportions théoriques ne peut donner un pro-

duit sans excès de tellure. En opérant comme l'indique Wright, avec léger excès d'iode, on ne peut enlever complètement celui-ci par un courant d'air à 100°. D'autre part, les procédés qui conduisent à obtenir le tétraiodure en présence de l'eau ne peuvent donner un produit pur, car le tétraiodure est hydrolysable. Si l'on opère en présence d'un excès d'acide iodhydrique, celui-ci se décompose en partie lorsque l'on veut l'éliminer, et il laisse un produit souillé d'iode difficile à purifier parfaitement. Le passage par l'iodhydrate, corps très hygroscopique, ne paraît pas non plus avantageux, à cause de la manipulation difficile de ce corps et de sa décomposition délicate.

Nous avons pu obtenir le tétraiodure de tellure par deux méthodes nouvelles :

1° L'étude thermique du système iode-tellure nous a montré que le tétraiodure est presque complètement insoluble dans l'iode liquide, et qu'il ne se forme pas entre ces deux corps de solution solide. En faisant réagir l'iode en excès sur du tellure finement pulvérisé, et laissant refroidir le mélange très lentement, on obtient une masse constituée par des cristaux de tétraiodure, liés par des cristaux d'iode. Cette masse, concassée, est soumise, dans un extracteur spécial (¹), à un épuisement méthodique par le tétrachlorure de carbone fréquemment renouvelé. Le résidu est constitué par du tétraiodure présentant à l'analyse une composition très voisine de la théorie (iode o/o : 79,53, 79,81, 80,15, 80,07, 80,10).

Les analyses précédentes sont satisfaisantes et il est intéressant de comparer leurs résultats aux rares chiffres fournis par les quelques auteurs qui ont préparé le tétraiodure de tellure :

(¹) KUMAGAWA et SUTO, *Bioch. Zeitsch*, t. VIII, p. 220, 1908.

Auteurs	Tellure o/o	Iode o/o
Théorie pour Tel ⁴	20,97	79,93
Berzélius	aucune analyse	
Gutbier et Flury.		80,47
		78,98
		80,75
		80,11
	20,09	79,92
Metzner		80,00 ⁽¹⁾
		78,91 ⁽²⁾
Jaeger et Menke	aucune analyse	
Menke	aucune analyse	
Wright.	19,94	
	19,51	

On voit que trois auteurs qui ont étudié le tétraiodure ne l'ont pas analysé. Wright n'a dosé que le tellure ; la moyenne de deux analyses donne 19,72. Metzner n'a dosé que l'iode : proportion trouvée 78,91 (différence en moins avec la théorie 1,26 o/o). Les analyses de Gutbier et Flury sont plus nombreuses, mais sauf une qui donne des résultats théoriques, les autres s'éloignent des chiffres attendus de 0,23 à 1,17 o/o. Le mémoire de ces derniers auteurs porte d'ailleurs la phrase suivante : « ... la purification et l'analyse du tétraiodure présentent des difficultés très grandes devant lesquels échoua notre projet » (de mesurer de façon indiscutable le rapport des poids atomiques de l'iode et du tellure).

Ces faits montrent que le tétraiodure parfaitement pur n'a probablement jamais été préparé. La difficulté est grande en effet, ainsi que nous avons pu nous en rendre compte, car le produit que nous avons précédemment obtenu et analysé, qui ne cède plus d'iode au tétrachlorure de carbone bouillant, lui en cède au contraire des traces, si on le pulvérise dans un mortier au sein de ce dissolvant (environ 1/100.000^e du tétraiodure mis en jeu). La quantité est trop faible pour être

(1) METZNER, *C. R.*, CXXIV, 1448, 1897.

(2) METZNER, *Thèse Sciences*, p. 33, 1898.

sensible aux analyses. Toutes les méthodes classiques où l'on fait agir sur le tellure ou l'oxyde de l'iode ou de l'acide iodhydrique concentré ne peuvent pas fournir un résultat meilleur, par la difficulté d'avoir des produits homogènes si les corps agissent en proportions moléculaires ou par celle d'éliminer l'iode en excès, s'il y a lieu.

2^o L'étude de la vaporisation du système iode-tellure nous a conduit d'autre part à isoler un produit répondant très exactement à la formule Tel^4 . Les cristaux de tétraiodure se déposent à 100° environ, aux dépens d'une vapeur renfermant un excès d'iode, qui, lui, ne se dépose pas à cette température, et qui, de plus, comme nous l'avons montré antérieurement, ne donne pas de solution solide avec le tétraiodure. Finement pulvérisés, ces cristaux ne cèdent pas d'iode au tétrachlorure de carbone.

Les conditions donnant les meilleurs résultats sont réalisées en chauffant dans des tubes scellés à 150°-160° pendant plusieurs heures le tétraiodure obtenu par notre premier procédé décrit. On réalise ainsi une purification qui fournit 30 g. de produit purifié pour 100 g. de produit initial. En chauffant plus haut, l'opération est plus rapide, mais le rendement en tétraiodure pur diminue.

Analyse. — L'analyse du tétraiodure de tellure est délicate.

A. Dosage de l'iode. — Le corps est dissous dans la potasse pure, et la solution est diluée à 250 cm³. On neutralise sensiblement par l'acide nitrique pur, en se servant comme indicateur de l'oxyde tellureux contenu dans la solution (il précipite d'abord, puis se dissout à l'état de sel), on ajoute un excès de nitrate d'argent, puis acidule par 25 cm³ d'acide nitrique quadrihydraté. On porte à l'ébullition sans maintenir celle-ci, et abandonne au repos.

Le précipité d'iodure d'argent est pesé.

Nous avons reconnu la nécessité de faire la précipitation

en milieu très acide, pour éviter que le précipité argentique entraîne avec lui du tellure, ce qui se produit, dans la proportion de 2 à 3 o/o, en milieu peu acide.

B. *Dosage du tellure*. — Le tellure est pesé, à l'état de sulfate basique, selon la méthode de Metzner. Dans un creuset de platine, on fait agir sur le tétraiodure de l'acide sulfurique très pur, en élevant progressivement la température jusqu'à l'élimination complète de l'acide, comme nous l'avons indiqué plus haut avec détails.

Les chiffres suivants ont été obtenus dans l'analyse du tétraiodure obtenu par vaporisation :

	Iode o/o	Tellure o/o	
Théorie. . .	79,93	20,07	(poids atomique : I = 126,92 Te = 127,5)
Trouvé : I. .	80,12	20,14	} échantillon moyen de 5 opérations.
II .	79,76		
III .			
IV .		19,85	échantillon provenant d'une opération.
V .	79,77	19,84	échantillon provenant d'une opération.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Obtenu par fusion, le tétraiodure se présente en petits cristaux noirs brillants, par sublimation en lamelles foliacées ayant l'aspect et la couleur du graphite. Ces lamelles peuvent atteindre 4 à 5 mm. de longueur. Il ne fond pas sous la pression ordinaire sans se décomposer. La fusion en tube scellé a été observée à 280°. La densité ⁽¹⁾ a été prise à 15° dans le tétrachlorure de carbone, par la méthode qui a été décrite plus haut. Voici les chiffres trouvés :

5,064 5,05 5,054

⁽¹⁾ JAEGER et MENKE ont seuls, à notre connaissance, donné quelques constantes physiques de leur produit. Comme point de fusion, ils donnent d'abord 259°, pour reconnaître ensuite que cette mesure ne peut être faite en vase ouvert. Comme densité, ils indiquent 8,403 (?). Leur produit, dont ils ne donnent aucune analyse, ne pouvait qu'être très impur.

soit pour la moyenne des trois déterminations : 5,056. Le tétraiodure est volatil et décomposable un peu au-dessus de 100° ; la vapeur émise renferme toujours un excès d'iode, correspondant à une dissociation. Nous avons montré antérieurement que, par élévation de température, la dissociation croît plus vite que la sublimation.

Il est peu soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acétate d'amyle, insoluble ou très peu soluble dans l'éther, l'acide acétique, le chloroforme, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — La facile dissociation du tétraiodure limite aux basses températures les actions chimiques à envisager. Au-dessus de 100°, le corps réagit comme un mélange d'iode et de tellure.

L'hydrogène est sans action sensible jusqu'à 150°.

Le chlore et le brome l'attaquent rapidement à froid, pour déplacer l'iode.

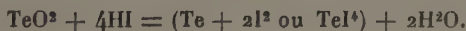
L'eau froide attaque lentement, l'eau chaude plus vite, en donnant de l'acide iodhydrique qui se dissocie bientôt et libère de l'iode.

L'air humide est sans action sur le tétraiodure. Abandonné à l'air pendant trois semaines, son poids et sa composition restent constants.

Mis en expérience : 0,1410.

Après 3 semaines : 0,1408 (composition : 80,15 o/o d'iode).

Les alcalis, potasse, soude, ammoniacque, l'attaquent en donnant un tellurite et un iodure alcalins, faits que plusieurs auteurs avaient déjà signalé. La solution alcaline obtenue, acidulée par l'acide sulfurique ou chlorhydrique, fournit une précipitation de tellure et d'iode plus ou moins combinés. C'est que l'acide iodhydrique et l'oxyde TeO^2 libérés peuvent réagir l'un sur l'autre, selon l'équation suivante :



Cette réaction peut être réalisée directement, en acidulant un mélange d'un tellurite et d'un iodure alcalins.

Les sulfures alcalins dissolvent rapidement le tétraiodure. Il se forme un iodure alcalin et un sulfosel soluble, que les acides décomposent en précipitant du sulfure de tellure noir.

Les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique attaquent très lentement à froid, plus vite à chaud, en libérant de l'iode. Par l'acide nitrique fumant, la réaction est rapide et

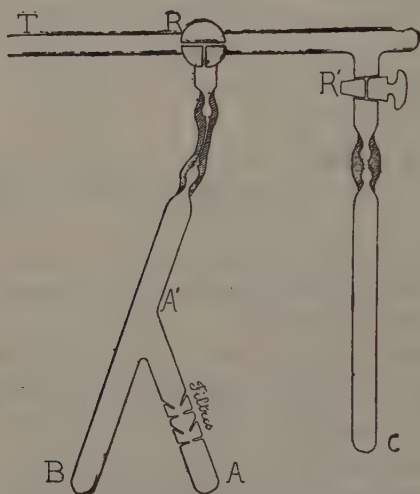


Fig. 13.

complète : l'iode précipite, le tellure entre en solution à l'état de nitrate.

L'acide iodhydrique dissout le tétraiodure, en donnant un iodhydrate, les iodures alcalins en donnent des sels doubles.

L'alcool anhydre dissout un peu le tétraiodure. S'il est hydraté, il se fait de l'iodure d'éthyle.

L'ammoniac gazeux anhydre l'attaque vivement à froid,

même à -80° , suivant une réaction fortement exothermique. Il ne se dégage aucun gaz, et le composé solide produit est de couleur jaune. Des essais préliminaires nous ont montré qu'il se forme de l'iodure d'ammonium à côté d'un corps qui, desséché dans le vide, conserve sa coloration jaune, et est altérable par les solutions alcalines, telle que la potasse et l'ammoniaque. Dans une expérience, le produit bien privé d'ammoniac a fait violemment explosion, tandis qu'on déplaçait simplement le tube qui le renfermait.

Pour essayer d'en faire l'analyse, nous avons opéré de la façon suivante : Nous avons utilisé (fig. 13) un tube de verre à double branche AB (diamètre intérieur 10 mm., longueur jusqu'au raccordement : environ 10 cm.) La branche A porte, à 4 cm. de son fond, quatre groupes de pointes rentrantes de Vigreux. Dans les espaces limités par ces pointes, on tasse du coton hydrophile préalablement lavé à l'éther et soigneusement desséché. A la partie inférieure de la branche A, on met un poids connu de tétraiodure ⁽¹⁾.

Le tube AB porte, par une ligature, un tube de caoutchouc à vide qui le met en rapport avec un réservoir de verre C contenant de l'ammoniac liquide, dans lequel on a mis un fragment de sodium pour être sûr de sa parfaite dessiccation. Deux robinets sont disposés en R et R'.

On refroidit le tube C dans l'air liquide, R et R' étant ouverts. On fait le vide et abandonne plusieurs heures au repos pour que les traces d'eau pouvant exister dans l'appareil viennent se condenser en C. On laisse l'ammoniac se réchauffer et se dégager par la trompe, R étant disposé pour isoler le tube AB. L'eau condensée donne avec le sodium de l'hydrogène, qu'on élimine par la trompe, en refroidissant de nouveau l'ammoniac dans l'air liquide.

(1) En réalité, un tube AA', ouvert aux deux extrémités, a été muni de coton, puis, du côté A, on a introduit le tétraiodure, on a scellé A et soudé A' au tube B.

L'appareil à ce moment est sec. Il contient les deux corps qu'on veut faire réagir : Tel^4 (en A), NH^3 (en C). Laissant réchauffer C et refroidissant A à -80° , on produit leur réaction. On condense en A un excès d'ammoniac qui se liquéfie. On agite de temps en temps pour homogénéiser la pâte formée. Renversant le tube AB entièrement refroidi à -80° , on décante la liqueur ammoniacale de A dans B. Les filtres retiennent le produit insoluble dans l'ammoniac. On redistille le gaz ammoniac de B dans A refroidi à -80° , et renouvelle ainsi environ 15 fois ce lavage. Finalement, on laisse entièrement réchauffer AB et refroidit C dans l'air liquide : tout l'ammoniac qui n'a pas réagi vient s'y condenser.

On a donc ainsi fait la réaction dans le vide, on a lavé, filtré et séché dans le vide et à l'abri de toute trace d'eau.

Voici les observations faites au cours d'une expérience :

Poids de Tel^4 : 0,3237.

Gaz dégagé dans la réaction : néant.

En B, sel blanc bien cristallisé : c'est de l'iodure d'ammonium. On y dose l'iode et l'ammoniac. Rapport I/NH^3 trouvé : 7,41. Théorie pour NH^4I : 7,47.

En A, produit jaune explosif. Ce produit renferme tout le tellure mis en jeu, de l'iode, et il libère de l'ammoniac par la potasse (ammoniac libéré : 0,0081).

La présence de l'iode restant en proportion assez notable dans ce produit rend complexe l'étude de la réaction. D'autre part, en raison du caractère explosif du corps formé, nous avons abandonné l'étude approfondie de la question posée ici. Le produit de réaction est peut-être identique à celui obtenu par Metzner, par action de l'ammoniac sur le tétrachlorure.

Le sodammonium réduit énergiquement le tétraiodure. Il se dégage de l'hydrogène. Il se forme, à côté d'iodures

alcalins, du tellure, si le sodammonium n'est pas en excès, et un tellure de sodium dans le cas contraire.

Les gaz hydrogène phosphoré et hydrogène arsénié ne réagissent sur le tétraiodure que bien au-dessus de 100°, température où ce composé est dissocié. Les produits obtenus sont pour cette raison les mêmes que ceux donnés par ces mêmes gaz avec l'iode : de l'iodure de phosphonium ou des iodures de phosphore et de l'hydrogène avec l'hydrogène phosphoré, de l'iodure d'arsenic et de l'hydrogène avec l'hydrogène arsénié.

En résumé, nous avons pu préparer du tétraiodure de tellure très pur. La grande stabilité de ce corps, sa manipulation facile font qu'il peut être utile pour servir de base à la préparation de certains dérivés du tellure.

Bromures de tellure.

Alors que nous avons vu plusieurs auteurs discuter la nature définie du sous-iodure de tellure, $TelI^2$, personne n'a jamais, à notre connaissance, émis l'idée que le sous-bromure de tellure et le sous-chlorure puissent être autre chose que des composés bien définis, et cependant cette hypothèse devrait s'imposer par analogie.

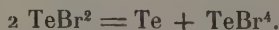
En réalité, l'étude thermique du système iode-tellure est relativement facile, ce qui n'a pas empêché que les premiers auteurs qui l'ont tentée ont apporté, à la suite d'expériences imparfaites, des résultats insuffisants. En abordant l'étude parallèle du système brome-tellure, les difficultés s'accroissent, parce que les mélanges sont altérables par l'humidité, et qu'il est très difficile pour cela de les manipuler à l'air ; il est possible que ce soit ce caractère qui ait empêché jusqu'ici d'aborder cette étude.

Nous examinerons tout d'abord l'état de la question des bromures de tellure, telle qu'elle se présentait au début de nos recherches. L'étude des combinaisons de brome et de

tellure n'a pas suscité beaucoup de travaux. Deux bromures sont couramment indiqués, le sous-bromure TeBr^2 et le tétrabromure TeBr^4 .

SOUS-BROMURE TeBr^2 . — Berzélius ⁽¹⁾ a décrit deux bromures, le tétrabromure et un sous-bromure très comparable au sous-chlorure. Sur ce dernier, il donne peu de détails : « On peut fondre le bromure avec du tellure en poudre en toutes proportions, et tout ce que j'ai dit à l'occasion du chlorure trouve ici son application. Si l'on distille un pareil composé, on obtient une combinaison d'un degré déterminé, qui fournit un gaz violet et ensuite un sublimé noir ; le dernier peut s'obtenir en aiguilles noires déliées. Le sous-bromure se fond facilement, il est noir ; sa cassure n'est pas cristalline, il n'a pas d'éclat particulier, et l'eau le décompose. La description du sous-chlorure peut aussi bien servir pour le sous-bromure ».

Brauner ⁽²⁾ a préparé plus tard le sous-bromure, simplement en vue de l'analyser, au cours d'un travail très important sur le poids atomique du tellure. La sublimation dans le vide d'un mélange de tétrabromure et de tellure lui a fourni des aiguilles d'un bel éclat mat. Voici les caractères qu'il en donne : c'est un corps extrêmement hygroscopique, très vite altéré par l'humidité atmosphérique, il serait en partie soluble, sans altération, dans une solution concentrée d'acide tartrique, avec coloration brun verdâtre. Cette solution, diluée, laisse précipiter du tellure et prend la coloration jaune des solutions de tétrabromure. Il y aurait alors destruction selon la formule :



Un grand excès d'eau décolore la solution en formant de l'acide bromhydrique et du tartrate de tellure. Les analyses

⁽¹⁾ BERZÉLIUS, *Ann. Ch. Phys.*, (2) 58, 270, 1835.

⁽²⁾ BRAUNER, *Monatsh. f. Ch.* 10, 454, 1889.

du produit de Brauner lui ont fourni des chiffres correspondant, approximativement, avec la formule TeBr^2 . Comme l'a fait remarquer Metzner ⁽¹⁾, cette analyse présente d'ailleurs de grandes difficultés.

Les constantes physiques données pour le sous-bromure sont très variables : il fond à 280^0 environ (Carnelley et Williams ⁽²⁾), à environ 210^0 (Brauner). Il bout à 339^0 (Carnelley et Williams).

Gernez ⁽³⁾ a observé que les vapeurs violettes qui laissent déposer le produit de composition TeBr^2 possèdent un spectre d'absorption caractéristique, dont les raies les plus remarquables sont dans le rouge et le jaune.

TÉTRABROMURE TeBr^4 . — Berzélius l'a préparé par union des éléments à la température ordinaire. Il est de couleur jaune brûlé, sublimable, lentement altéré par l'humidité de l'air. L'action de l'eau donnerait de l'acide bromhydrique et un sel basique, décomposable lui-même par une plus grande quantité d'eau. Par évaporation au bain-marie, il resterait un sel basique.

Le point de fusion du tétrabromure n'a pas été déterminé.

Ce corps a été préparé par de nombreux auteurs qui ont surtout utilisé la formation du tétrabromure à partir des éléments, pour déterminer le poids atomique du tellure.

Les divergences sur les propriétés du sous-bromure, nos résultats précédemment acquis pour le sous-iodure de tellure, nous ont fait penser qu'il y aurait intérêt à être fixé exactement sur la nature de ce composé. Nous avons donc repris l'étude méthodique du système brome-tellure, en appliquant les procédés suivis pour les iodures : analyse thermique, métallographie, étude de la vaporisation.

⁽¹⁾ METZNER, *These Sciences*, p. 76. 1898.

⁽²⁾ CARNELLEY et WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, 35. 563. 1879 ; 37. 125. 1880.

⁽³⁾ GERNEZ, *G. R.*, 74. 1190, 1870.

Etude du sous-bromure TeBr^2 .

Analyse thermique et métallographie. — Le brome et le tellure se combinent à la température ordinaire, pour donner le tétrabromure TeBr^4 . Le brome ne dissolvant pas sensiblement ce dernier, l'étude thermique se réduit à celle du système Te-TeBr^4 . La courbe a pu être tracée dans toutes ses parties, en évitant pendant les déterminations l'action de l'air et celles de l'humidité atmosphérique, en opérant comme nous l'avons fait pour le système iode tellure. Nous donnons ci contre l'ensemble des chiffres trouvés et la courbe correspondante.

Le brome utilisé dans ces essais était du brome commercial que nous avons purifié d'abord par lavages répétés à l'eau, puis à l'eau chargée de bromure de potassium. Après décantation et dessiccation sur l'acide sulfurique, on a réalisé plusieurs distillations fractionnées sur du bromure de potassium sec, dans un appareil tout en quartz, en rejetant chaque fois les têtes et les queues de distillation. Le produit obtenu était exempt d'iode.

Les expériences ont été faites dans l'ordre de classement des chiffres et des lettres qui les désignent, I-A, I-B. . . , le passage d'une expérience à l'autre étant fait par addition au mélange, soit de tellure, soit de tétrabromure. Lorsque l'on est parti d'un mélange initial nouveau, le chiffre précédant la lettre indicatrice est avancé d'une unité, 2-A, et l'expérience est poursuivie comme précédemment, 2-A, 2-B. . . La répétition et la variété des déterminations assure la rigoureuse exactitude des points singuliers observés.

L'analyse thermique ne met en évidence qu'un composé :

Numéro d'ordre	Brome o/o	Solidifica- tion commen- çante	Palier AB	Palier CB	Trainage en fin de cristalli- sation	Durée o/o gr. en min.		
						AB	CB	Trainage
	Tellure pur....		453°....					
4.P	4,60	423°	224°					
4.O	9,59	396	224					
4.N	15,79	350	224			25		
4.M	21,37	288	225			28		
4.L	23,84	255	224,5			34		
4.J	26,20	241	225		219°	23		10
4.K	28,24	229,5	223,5		204	11		34
4.I	29,41	(S) 322,5		(S) 200			8	
4.H	32,31	(S) 218		201			(¹)	
4.G	33,49	(S) 212		200			23	
4.F	36,00	202		202			56	
4.E	39,00	205		202			40	
4.D	45,43	232		201,5			26	
4.C	48,05	242		199			25,5	
4.D	53,08	262		200			15	
5.B	55,31	271		200			13	
5.C	55,54	272		200			(¹)	
4.B	57,50	281		200		11		
3.C	59,73	288		200			4,5	
2.D	63,89	316			268			
4.B	65,20	322			285			
3.C	»	321			286			
		321			286			
		321			286			
4.A	67,48	337,5			(¹)			
3.B	68,82	341			308			
5.A	69,00	343			324			
1.A.B	71,22	361			350			
3.A	71,49	363 (²)						
2.A	71,49	363,5(²)						
	(Te Br ¹)							

(¹) Durée non mesurée.
(²) Détermination faite dans la vapeur de brome, le tétrabromure étant faiblement dissocié dès sa fusion.

le tétrabromure. Elle montre l'existence d'un point d'eutexie E et celle d'un point de transition E', ce dernier correspondant à un palier (solidus) sur lequel se décompose ou se dépose une solution solide AB de tétrabromure dans le tel-

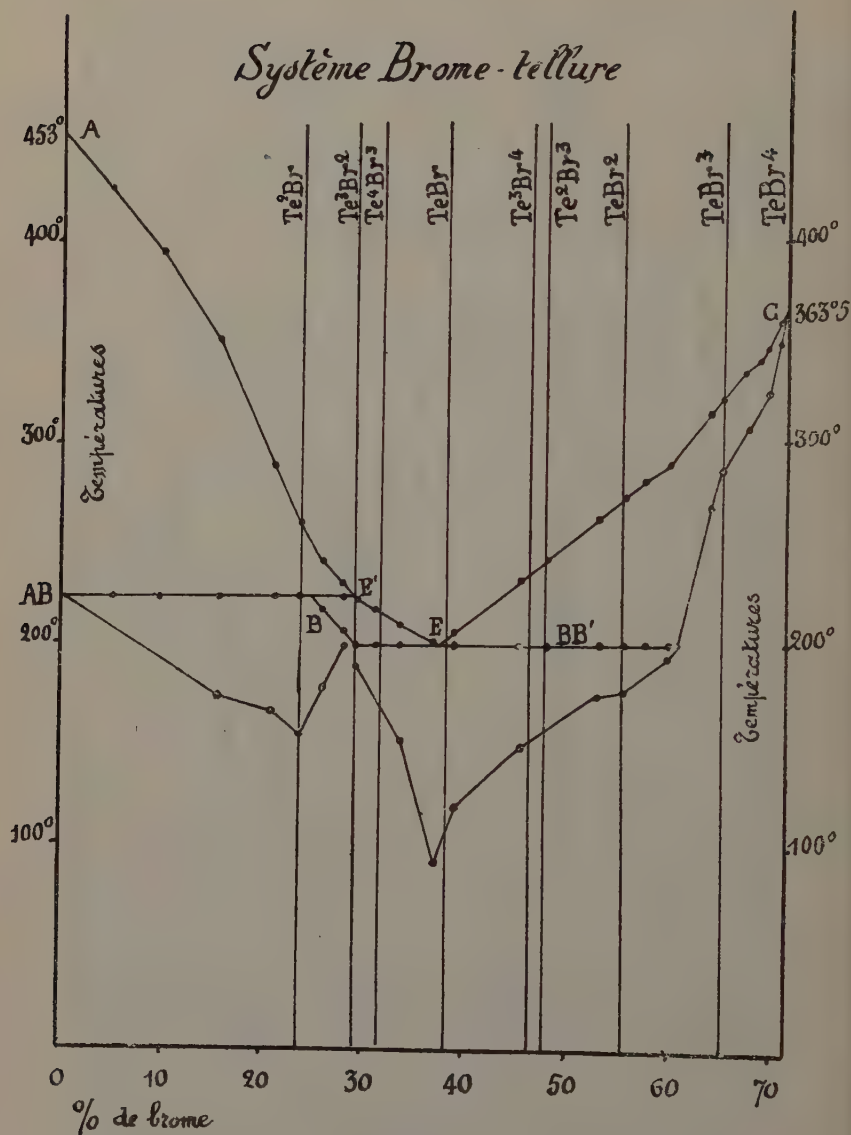


Fig. 14.

lure. Il existe de plus des solutions solides B' de tellure dans le tétrabromure, de l'autre côté du point eutectique. La courbe des durées de cristallisation appuie exactement les conclusions des courbes de solidus et de liquidus.

Les points singuliers de la courbe sont donnés dans le tableau ci-dessous. Les constituants indiqués ont été observés à l'examen métallographique.

	Composition Br o/o	Point de fusion
A. Tellure.	0	453°
AB. Solution solide Te — TeBr ⁴	24	décomposé à 224°-226°
B. Solutions solides Te — TeBr ⁴ à composition variable	24 à 29	Fusion non à point fixe, et variable avec la composition
BB'. Eutectique : solu- tion solide Te — TeBr ⁴ avec solution solide TeBr ⁴ — Te.	36	200°
B'. Solutions solides TeBr ⁴ — Te à compo- sition variable	61 à 71,49	Fusion non à point fixe, et variable avec la composition
C. Tétrabromure TeBr ⁴ .	71,49	363°5

On n'observe aucune particularité au point de la courbe correspondant à la composition TeBr².

Le produit de composition TeBr² (55,54 o/o de brome), fondu et refroidi, laisse cristalliser d'abord des solutions solides B' de tellure dans le tétrabromure, à partir de 272° ; la température s'abaisse régulièrement, puis à 200° se dépose l'eutectique BB' jusqu'à complète solidification. Ces deux constituants se retrouvent à l'examen métallographique.

L'analyse thermique et la métallographie montrent que, à l'état solide, ce corps se présente comme un mélange de solutions solides de tellure dans le tétrabromure, à compo-

tion variable, et d'un eutectique de deux solutions solides, l'une de tellure dans le tétrabromure, l'autre de tétrabromure dans le tellure.

L'application de ces méthodes conduit donc à admettre l'inexistence comme composé défini du sous-bromure TeBr^2 , dans les conditions normales d'équilibre et à l'état solide.

Etude de la vaporisation. — Nous avons utilisé ici la méthode déjà appliquée par nous pour le système iode-tellure consistant à étudier la vaporisation de mélanges de compositions différentes, chauffés dans le vide à des températures variables et pouvant être choisies aussi basses que possible. On examine d'une part les résidus, d'autre part les substances sublimées, puis l'on détermine leur composition, et, pour ces dernières, la vitesse de vaporisation.

En opérant ainsi, on obtient des résultats très différents de ceux que nous a fournis le système iode-tellure. Nous avons fait ainsi trois expériences, l'une à 150° , où tous les produits restent entièrement solides, les autres à 220° et 280° , où se réalise la fusion, totale ou partielle, selon la composition des produits chauffés.

En fin d'expérience, on observait dans chaque tube un résidu non volatilisé et deux produits sublimés. L'un de ceux-ci, déposé dans les parties plus froides, se présentait comme une masse fibreuse noire, l'autre jaune très semblable au tétrabromure, s'était déposé entre le résidu et le produit précédent. En ce qui concerne chacun de ces sublimés, on a déterminé la vitesse moyenne de vaporisation (par gramme à l'heure) et la composition, quand la quantité déposée le permettait (¹).

Voici le détail des diverses expériences :

(¹) Dans ce but, on sépare chaque tube en plusieurs fragments, chacun d'eux portant l'un des deux produits précédents. Chaque fragment est bouché et pesé. On le laisse ensuite tomber, après l'avoir débouché, dans un tube à essais renfermant de l'acide nitrique concentré (environ 5 cc.) que surnage de l'eau pure. De cette façon, les gaz résultant de l'attaque se dissolvent dans l'eau et ne se dégagent pas. Ainsi, aucune perte par entraînement ne peut se produire.

1^o Température 150°. — Durée du chauffage : 2 heures.

	Composition du produit initial (Brome o/o)							
	9.59	21.37	26.20	44.27	55.54 (TeBr ²)	56.20	69.00	71.49 (TeBr ⁴)
Aspect des résidus (1)	gris	gris	gris	gris	gris	jaune grisât.	jaune grisât.	jaune
Masse noire : Vit. moyenne de vaporisation	0,0094	0,0132	0,0143	0,023	0,0346	0,0358	0,0194	0,0015
Composition (2) Br o/o	»	»	54,80	56,44	55,81	55,90	56,00	»
Cristaux jaunes : Vit. moyenne de vaporisation	trop faible pour être mesurable							

2^o Température 220°. — Durée du chauffage : 2 heures.

	Composition du produit initial (Brome o/o)							
	9.59	21.37	26.20	44.27	55.54 (TeBr ²)	56.20	69.00	71.49 (TeBr ⁴)
Aspect des résidus	gris	gris	gris	gris	gris	jaune	jaune	jaune
Masse noire : Vit. moyenne de vaporisation	0,0657	0,1617	0,2324	0,3835	0,4870	0,5040	0,0290	0,0037
Composition Te o/o	45,10	44,13	44,50	44,00	44,81	44,60		»
Composition Br o/o							56,10	»
Cristaux jaunes : Vit. moyenne de vaporisation	traces	traces	traces	traces	traces	traces	0,008	0,0152

(1) Letellure est de couleur gris-noir, le tétrabromure de couleur jaune.

(2) Théorie pour TeBr² : Te o/o 44,46 — Br o/o 55,54 ; TeBr⁴ : Te o/o 28,51 — Br o/o : 71,49.

3 ^e Température 280°. — Durée du chauffage 1 heure.								
	Composition du produit initial (Brome o/o)							
	9.59	21.37	26.20	44.27	55.54 (TeBr ²)	56.20	69.00	71.49 (TeBr ⁴)
Aspect des résidus	gris	gris	gris	gris	gris	jaune	jaune	jaune
Masse noire :								
Vit. moyenne de vaporisation	0,119	0,277	0,385	0,714	0,890	0,910	0,066	traces
Composition Te o/o	44,02	44,47	45,65	44,84	44,59	44,56	»	»
Cristaux jaunes :								
Vit. moyenne de vaporisation	traces	traces	traces	traces	traces	0,0218	0,140	0,270
Composition Te o/o	»	»	»	»	»	»	28,30	28,70

Ces tableaux mettent en évidence les conclusions suivantes :

1^o Si l'opération est suffisamment prolongée, les résidus de distillation sont constitués par du tellure, quand le produit initial a une teneur en brome inférieure ou égale à celle qui correspond à la formule TeBr² ; par du tétrabromure, quand la teneur en brome est plus élevée. Si l'opération est insuffisamment prolongée, l'aspect des résidus montre que l'on tend vers le phénomène précédent.

2^o Quelle que soit la composition du mélange chauffé, des deux produits sublimés, la masse noire a toujours la composition du sous-bromure, les cristaux jaunes, celle du tétrabromure TeBr⁴.

Dans tous les cas, comme l'indiqua la figure jointe (fig. 15), la courbe des vitesses de vaporisation du produit noir pré-

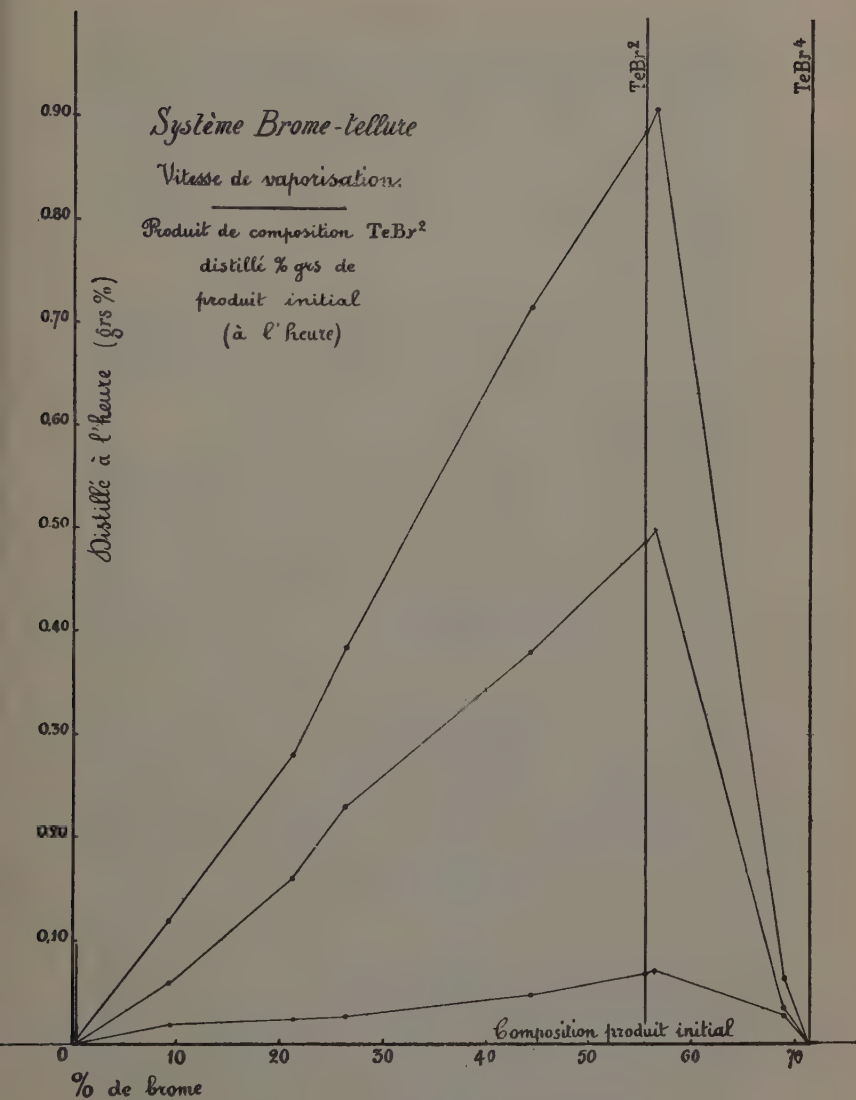


Fig. 15.

sente nettement un maximum au voisinage du point correspondant à la composition TeBr^2 . Le maximum n'est pas exactement à ce point : il est un peu reporté vers la droite (teneur plus élevée en brome) parce qu'il y a une légère sublimation de tétrabromure, même pour le produit de composition TeBr^2 , qui laisse un faible résidu de tellure. Les produits plus riches en brome laissent par contre un résidu de tétrabromure.

3° La proportion de vapeur TeBr^4 qui est émise est variable. Elle est extrêmement faible, quand la masse chauffée renferme un excès de tellure, par rapport à la formule TeBr^2 ; elle s'accroît ensuite régulièrement, quand il y a un excès croissant de brome.

La courbe des vitesses de vaporisation du tétrabromure présente ainsi un point anguleux, au voisinage de la composition TeBr^2 .

En somme, tous ces faits relatifs à l'étude de la vaporisation conduisent à considérer que la composition TeBr^2 doit être celle d'un composé défini.

Il y a donc opposition entre les résultats de l'analyse thermique et ceux fournis par l'étude de la vaporisation. La première ne met en évidence à aucun moment le sous-bromure, et cependant tous les produits émettent une vapeur de composition TeBr^2 quand on les chauffe, même à 150° , où les masses restent entièrement solides.

Pour comprendre les causes de cette divergence, nous avons cherché à nous rendre compte des conditions de formation du composé TeBr^2 . Pour cela, nous avons préparé deux séries de cinq tubes contenant : le premier, du tétrabromure ; le second, du tellure ; le troisième, les deux produits mélangés ; le quatrième, les deux produits parfaitement séparés par du coton, le tétrabromure étant au fond du tube ; le cinquième, un sublimé noir de composition TeBr^2 obtenu dans une expérience antérieure. Les tubes, scellés

dans le vide, ont été chauffés à 115° pendant 18 heures (1^{re} série), à 92° pendant 15 heures (2^e série). *Ces températures sont inférieures respectivement d'environ 90° et 110° à celle où peut se produire la première fusion.* Voici ce qui a été observé :

Numéro des tubes	Produit initial	Observations
1	TeBr ⁴	Sublimé jaune très faible (TeBr ⁴)
2	Te	o
3	TeBr ⁴ et Te mélangés	Sublimé noir abondant (TeBr ²)
4	TeBr ⁴ et Te séparés	Sublimé noir très faible (TeBr ²)
5	Composition moyenne TeBr ²	Sublimé noir abondant (TeBr ²)

Le sublimé noir de composition TeBr² n'est donc pas dû à une sublimation mixte de tétrabromure et de tellure, ce dernier n'étant pas volatil à ces températures (tube 2). D'autre part, le tétrabromure, très faiblement volatil (1), attaque *par sa vapeur* le tellure pour donner le sous-bromure volatil (3 et 4). Si le tétrabromure et le tellure sont en contact (3), l'attaque se produit plus rapidement que si la vapeur doit diffuser à travers du coton (4).

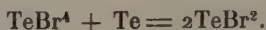
Lorsque l'on opère à une température assez élevée pour qu'il y ait fusion totale ou partielle de la masse chauffée, nous savons que le tellure se dissout dans le tétrabromure : le sous-bromure se forme alors aux dépens des deux corps intimement mêlés à l'état de solution.

Le sous-bromure TeBr² existe donc à l'état gazeux

C'est ce qui explique les propriétés spectrales de la vapeur décrites par Gernez.

L'ensemble des faits observés peut se comprendre aisément en considérant que le sous-bromure stable à l'état gazeux, instable à l'état solide, est un corps endothermique à partir du tellure et du tétrabromure. Nous avons vu que sa

vapeur peut se produire à basse température par action de la vapeur du tétrabromure sur le tellure solide, à température plus élevée, aux dépens d'une solution liquide de tellure dans le tétrabromure. Il y a réduction du tétrabromure gazeux ou liquide par le tellure :



Dans tous les cas, le sous-bromure est le plus volatil des trois constituants mis en jeu, TeBr^4 , TeBr^2 , Te . Dès qu'il s'en est vaporisé, il s'en reforme aussitôt, de sorte que finalement on peut épuiser ⁽¹⁾ le tellure ou le tétrabromure en excès dans le produit initial par rapport à la formule TeBr^2 . Le sous-bromure en se vaporisant entraîne avec lui une petite quantité de tétrabromure qui a échappé à l'action réductrice du tellure, et qui, moins volatil, se dépose le premier et séparément, si la vaporisation est lente. Si elle était assez rapide pour que cette séparation n'ait pas le temps de se faire, le produit solide obtenu aurait une teneur en brome plus ou moins excessive, par rapport à la formule TeBr^2 .

En raison de l'instabilité du sous-bromure à l'état solide, ce corps se décompose en passant de l'état gazeux à l'état solide, et c'est pour cela que les propriétés qu'il présente alors sont identiques à celles d'un mélange de tétrabromure et de tellure. Les cristaux noirs parfois très gros que laisse déposer la vapeur, dans les conditions habituelles d'une sublimation lente, sont constitués par une solution solide de tellure et de tétrabromure.

Dans ces conditions, ces cristaux noirs paraissent homogènes au microscope. Mais si la sublimation est faite à température assez élevée et si le dépôt se fait en un point assez chaud, le dépôt se fractionne en cristaux de tétrabromure et en cristaux noirs, tous entremêlés. La composition moyenne

(1) Très sensiblement tout au moins, étant donné ce qui a été dit plus haut, relativement à la valeur des résidus de distillation et à la position du maximum de la courbe des vitesses de vaporisation.

restant TeBr^2 , les cristaux noirs ainsi produits sont évidemment plus riches en tellure que TeBr^2 . La production d'un tel dépôt mixte s'observera d'une façon beaucoup plus générale dans la sublimation du sous-chlorure, et nous aurons alors à chercher la cause de ce phénomène.

ETUDE DU SOUS-BROMURE VRAI. — Ces faits mis en évidence, il nous restait, pour compléter notre étude, à chercher s'il n'était pas possible d'observer dans certaines conditions, l'existence tout au moins passagère du sous-bromure TeBr^2 à l'état solide et de l'étudier.

Nous avons atteint ce but par deux voies différentes : d'abord par trempe de vapeur, ensuite par réduction ménagée du tétrabromure :

1° En refroidissant rapidement à très basse température des vapeurs émises par un mélange TeBr^4 — Te de composition moyenne TeBr^2 , chauffé à une température peu élevée, 225° par exemple, où la vaporisation est toutefois suffisamment rapide, on condense la vapeur du sous-bromure qui prend alors l'état solide. Il se trouve ainsi amené par la trempe brusque à une température comprise dans sa zone de métastabilité, où sa vitesse de retour à l'équilibre est très faible. On peut alors le conserver dans certaines conditions et faire sur lui quelques observations.

Le produit ainsi obtenu par refroidissement brusque a la même composition que la vapeur. Nous savons que celle-ci renferme toujours du tétrabromure, mais seulement à l'état de trace sans influence appréciable sur la composition, si le produit soumis à la vaporisation n'est pas moins riche en tellure que TeBr^2 .

Nous avons réalisé l'expérience de trempe avec un appareil constitué par deux tubes concentriques disposés comme l'indique la figure (16 — A). Le tube extérieur, en verre, porte, d'une part, un tube soudé et étiré T, et d'autre part, son ouverture permet le passage à frottement doux du tube

intérieur Q, qui est en quartz ; le joint entre les deux tubes est assuré par du caoutchouc très souple.

Dans le fond du tube extérieur, on place le mélange $\text{TeBr}^4 - \text{Te}$ que l'on veut vaporiser et l'on verse dans le tube médian ouvert de l'acétone saturée de neige carbonique. On fait le vide par le tube T, qui est ensuite scellé. On dispose l'ensemble dans un four électrique, et l'on maintient l'acétone

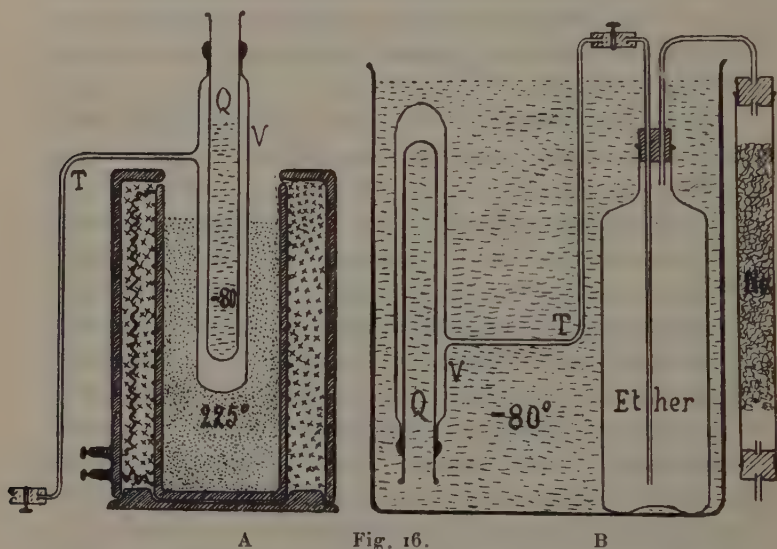


Fig. 16.

saturée de neige carbonique, c'est-à-dire à la température de -80° .

Les vapeurs émises montant dans le tube rencontrent cette paroi froide et s'y condensent brusquement, prenant l'état solide. Le dépôt ainsi obtenu, maintenu à -80° en l'absence de toute trace d'eau, est brun chocolat. Revenu à la température ordinaire, il conserve cette couleur. Au contact de l'air humide, il prend une coloration noire, puis jaunâtre.

Dans l'une des expériences ainsi faites, l'ensemble étant sorti du four et le dispositif étant entièrement retourné et

trempé dans de l'acétone carbonique à -80° , nous avons mis le tube T en communication par un caoutchouc à vide muni d'une pince de Mohr avec de l'éther anhydre et nous avons brisé sa pointe (fig. 16 B). Cet éther était lui-même refroidi à -80° . Nous avons laissé l'éther monter dans l'appareil et atteindre, sans le dépasser, le sublimé. L'éther a pris de suite une légère coloration jaunâtre (dans les mêmes conditions de température, à -80° , l'éther anhydre reste incolore au contact du tétrabromure et du tellure).

Nous avons laissé réchauffer jusqu'à la température ordinaire la solution étherée au contact des cristaux noirs : elle a pris une couleur jaune verdâtre. Refroidie de nouveau à -80° , elle a laissé précipiter un corps *brun*, qu'elle a redissous par réchauffement, et qui n'est autre que le sous-bromure.

La précipitation à -80° de la solution étherée est une réaction qui caractérise le sous-bromure : elle nous a permis de rechercher ce corps pouvant exister dans des produits traités de façons différentes. Nous avons ainsi constaté qu'il existe, en proportion faible, mais sensible, dans les produits obtenus en distillant très rapidement des mélanges TeBr^4 — Te, dans des tubes horizontaux. Dans ces conditions, le dépôt se fait en un point où la température est plus basse que si les tubes sont verticaux ou obliques, car ce point n'est pas soumis à l'action du courant ascensionnel d'air chaud qui émane du four. Il se dépose une poudre noire très hygroscopique renfermant, aussitôt préparée, du sous-bromure vrai à côté de ses produits de décomposition, tétrabromure et tellure. Ici encore il y a trempé.

C'est un produit de cette nature que les précédents auteurs ont étudié et dont Brauner, par exemple, a observé le caractère hygroscopique ⁽¹⁾.

(1) Nous devons ajouter que nous n'avons pas observé la solubilité, même partielle, du produit, dans une solution d'acide tartrique concentrée, telle que l'a décrite Brauner.

Le sous-bromure vrai peut donc être obtenu à l'état solide par refroidissement rapide de sa vapeur.

2° On peut produire le précédent corps brun en partant d'une solution de tétrabromure de tellure dans l'éther, solution qui est de couleur jaune serin. Dans ce but, la solution est réduite par un réducteur convenablement choisi, par exemple le tellure ou l'éther lui-même :

A. — La solution étherée de tétrabromure est jaune serin ; mise à l'obscurité, elle peut être conservée sans altération pendant plusieurs mois, mais, à la lumière, elle s'altère assez rapidement. Elle brunit légèrement et acquiert après quelques minutes au soleil, après quelques heures à l'ombre, la propriété de précipiter en brun par refroidissement à -80° . Toutefois, on n'observe ce fait que si la solution est conservée à l'abri de l'air, et surtout de l'humidité, dans le vide sec, par exemple, ce qui démontre que le corps brun est altérable par la vapeur d'eau.

B. — Si la solution étherée de tétrabromure est mise en contact prolongé avec du tellure très pur et divisé, même à l'obscurité, elle acquiert aussi, mais lentement, la propriété de précipiter à -80° .

En opérant sur 400 cm³ de solution étherée, agitée longtemps avec du tellure, puis centrifugeant à -80° et séchant dans le vide, nous avons pu isoler 0 g. 0375 du produit brun, qui a pu être analysé.

Le corps ainsi solidifié est noir et d'aspect amorphe. Voici les chiffres trouvés :

			Théorie pour TeBr ²
Tellure o/o	57,50	55,80	55,54
Brome o/o	44,65	44,25	44,46

Ce corps est donc bien, dans ces conditions, le sous-bromure de tellure. Ses propriétés sont les suivantes :

Le sous-bromure obtenu par l'un ou l'autre des procédés ci-dessus, mais toujours terminé par une reprise par l'éther

anhydre et précipitation à -80° , est un corps amorphe de couleur brune. Ainsi produit dans la branche A d'un tube en U (fig. 17) et dans le vide, il nous a été possible de décanter dans la deuxième branche B l'éther refroidi à -80° , de le redistiller sur le produit, de décanter à nouveau, c'est-à-dire en somme de réaliser un lavage méthodique dans le vide par une quantité limitée d'éther anhydre.

Le produit obtenu finalement est *entièrement soluble dans*

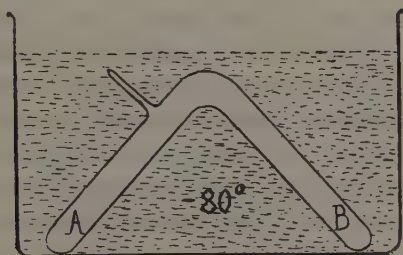
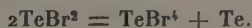


Fig. 17.

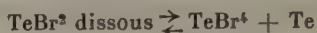
l'éther qui se colore en jaune verdâtre. Il se distingue nettement d'un mélange de tétrabromure et de tellure, puisque le tellure est insoluble dans le même dissolvant. Il s'agit donc bien du sous-bromure de tellure.

De plus, cette solution éthérée est *instable*. Si on la maintient dans le vide, elle laisse déposer après quelques heures du tellure cristallisé sur les parois du tube qui la renferme, et prend alors une couleur qui se rapproche de celle de la solution de tétrabromure. La décomposition spontanée du sous-bromure donne par conséquent :

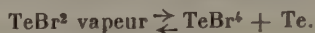


Cette réaction est l'inverse de l'une des réactions de formation du sous-bromure, par action d'une solution éthérée de tétrabromure sur le tellure. Ce doit être une réaction d'équilibre. En effet, une solution éthérée du sous-bromure conservée dans le vide sec, et nettement décomposée dès le

premier jour, précipite encore en brun, très faiblement, après deux mois. La décomposition paraît donc limitée. Il est logique d'admettre qu'il y a un équilibre :



parallèle à l'équilibre étudié précédemment :

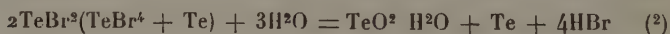


L'instabilité du sous-bromure solide, prévue par notre précédente étude physico chimique, est le caractère essentiel de ce composé.

En l'absence d'eau, la décomposition du sous-bromure se réalise complètement et rapidement à chaud. Le tétrabromure et le tellure formés se mettent comme nous le savons, en solution solide, qui est l'état d'équilibre à l'état solide.

La transformation se manifeste très nettement par la disparition du caractère hygroscopique du produit.

Spontanée et assez lente dans le vide sec, la décomposition est instantanée en présence d'une trace d'eau. Par exemple, le corps brun entièrement soluble dans l'éther anhydre, est complètement insoluble dans l'éther imparfaitement déshydraté ; sa coloration devient noire. S'il intervient un excès d'eau dont le produit est très avide ⁽¹⁾, le tétrabromure précédemment formé s'hydrolyse, donnant de l'hydrate tellureux et du tellure noir, tous deux insolubles, et de l'acide bromhydrique :



Les alcalis agissent dans le même sens, mais ils dissolvent l'oxyde, et le tellure noir apparaît seul, en raison de son insolubilité. Ces actions des agents hydratants s'observent particulièrement bien en opérant sur la solution éthérée.

⁽¹⁾ Le caractère hygroscopique est dû très probablement à la formation du bromhydrate de Metzner, composé déliquescents :

$(\text{TeBr}^4 \cdot \text{HBr} \cdot 8\text{H}^2\text{O})$.

⁽²⁾ Il est possible que transitoirement il se forme un oxyde TeO instable. Cet oxyde, qui a décrit, a une existence chimique assez mal définie.

L'instabilité du sous-bromure rend impossibles la détermination du point de fusion et celle du point d'ébullition. Nous avons constaté qu'il est soluble dans l'éther et dans le chloroforme, et, dans les deux cas, moins soluble à -80° qu'à la température ordinaire.

Les caractères chimiques du sous-bromure sont difficilement observables, d'abord à cause de l'instabilité du produit, et surtout à cause de sa sensibilité à l'action de l'eau, détaillée plus haut. Les meilleures conditions de son emploi sont réalisées par l'usage d'une solution éthérée : toute altération du produit est alors manifeste.

Le sous-bromure se présente comme un corps non saturé. Cette non-saturation se manifeste très nettement vis-à-vis de l'iode que le corps absorbe pour donner un produit qui présente les caractères d'un bromiodure de tellure TeBr^2I^2 . Cette réaction se fait particulièrement bien en solution éthérée anhydre.

La solution éthérée saturée de TeBr^2 précipite en rouge par une solution d'iode dans l'éther. Par évaporation dans le vide sec de la solution surnageante, on obtient de beaux cristaux rouge-rubis assez solubles dans l'éther, donc très différents d'une solution solide $\text{TeBr}^4 - \text{TeI}^4$, le tétraiodure étant à peu près insoluble dans ce dissolvant.

Voici les résultats de l'analyse de ce bromiodure :

	Trouvé	Théorie pour TeBr^2I^2
Tellure o/o.	23,86	23,56
Brome o/o.	30,65	29,54
Iode o/o	45,04	46,90

En résumé, ces faits confirment et complètent ceux mis en évidence antérieurement. La molécule TeBr^2 peut être isolée par vaporisation, et, suivant que les vapeurs sont refroidies rapidement ou lentement, on obtient le sous-bromure solide, instable et hygroscopique, ou ses produits de décomposition, solution solide de tétrabromure et de tellure, stable et non

hygroscopique. Par une autre voie, on peut obtenir aussi le sous-bromure vrai, comme terme de décomposition limitée du tétrabromure sous l'influence de la lumière, dans un dissolvant tel que l'éther.

On peut donc obtenir à partir de la vapeur, suivant les conditions du refroidissement, deux produits ayant la même composition centésimale qui correspond à la formule TeBr^2 ; mais ils se différencient par leur constitution, l'un n'étant qu'un mélange de tétrabromure et de tellure, et aussi par certains caractères qu'il est intéressant de mettre en parallèle :

	Sous-bromure vrai TeBr^2	Solution solide $\text{TeBr}^4 - \text{Te}$
Couleur	brun chocolat	noire
Homogénéité	homogène	paraît homogène dans certaines conditions
Stabilité	instable	stable
Action d'eau	hygroscopique	non hygroscopique
— alcalis	partiellement soluble (résidu Te)	partiellement soluble (résidu Te)
— éther anhydre . .	entièrement soluble	partiellement et difficilement soluble (résidu Te)
— iode	bromoiodure rouge entièrement soluble éther	très faiblement attaquée (mélange $\text{TeBr}^4 - \text{TeI}^4$) (TeBr^4 seul et difficilement soluble éther).

Ces deux produits pourraient être regardés comme deux variétés allotropiques, puisqu'il y a coexistence de propriétés différentes, avec une même composition centésimale. Ces variétés seraient monotropes. Une telle interprétation ne pourrait être admise, puisque nous savons que, dans chaque cas, on est en présence d'un système chimique différent.

Chlorures de tellure.

D'après les nombreux travaux entrepris pour étudier les produits de réaction du chlore et du tellure, ces deux éléments peuvent se combiner pour donner deux chlorures de tellure : le bichlorure TeCl^2 et le tétrachlorure TeCl^4 . Il n'existe pas de chlorure correspondant à l'oxyde TeO^3 . Un certain nombre de chlorures doubles ont en outre été décrits.

SOUS-CHLORURE TeCl^2 . — Rose ⁽¹⁾ obtint le premier un sous-chlorure TeCl^2 en faisant passer un courant faible de chlore sur du tellure ou du tellure d'argent fortement chauffé. Il se forme aussi dans cette réaction du tétrachlorure TeCl^4 , mais les deux corps se séparent facilement l'un de l'autre, parce que leur volatilité est différente et qu'ils ne se déposent pas aux mêmes points du tube : le sous-chlorure est le plus volatil. L'eau l'hydrolyse partiellement. L'acide chlorhydrique le dissout en partie, laissant insoluble du tellure métallique.

La composition indiquée par l'analyse est :

	Trouvé	Calculé
Chlore o/o	37,77	35,67
Tellure total o/o	62,23	64,33
Tellure métallique libéré par action d'un acide o/o.	32,04	

Le produit redistillé sur du tellure pur donne un corps renfermant 37,04 de chlore.

Berzélius ⁽²⁾ prépara le sous-chlorure en faisant un mélange en proportions moléculaires de tétrachlorure et de tellure, et le soumettant à la distillation. Le sublimé obtenu n'a que peu ou pas de traces de cristallisation. Il est noir, très fusible, déliquescent. Il n'est pas donné d'analyse.

(1) ROSE, *Pogg. Ann.*, 21. 443. 1831.

(2) BERZÉLIUS, *Ann. Ch. Phys.* (2) 58. 225. 261. 1835.

L'eau et les solutions acides agissent comme l'a indiqué H. Rose. La moitié du tellure serait ainsi réduit, l'autre moitié passant en solution à l'état de tétrachlorure TeCl_4 . Le sous-chlorure peut être mélangé en toutes proportions au tétrachlorure et au tellure.

Le procédé de Berzélius fut repris plus tard par Michaelis ⁽¹⁾; avec un perfectionnement déjà utilisé par Rose, le produit obtenu à la première distillation étant purifié par une seconde distillation sur du tellure. L'analyse du produit a donné les proportions suivantes :

	Trouvé	• Calculé
Chlore o/o.	35,79	35,67
Tellure o/o	64,17	64,33

Les caractères généraux du produit observé par les auteurs précédents furent retrouvés, et les constantes physiques suivantes furent notées : point de fusion 175° , point d'ébullition 324° . La densité de vapeur correspond sensiblement à la formule TeCl_2 : on a trouvé dans différents essais : 6,9 — 6,6 — 7, au lieu du chiffre calculé 6,89.

Carnelley et Williams ⁽²⁾ trouvèrent pour point de fusion 209° , pour point d'ébullition 327° .

Hampe ⁽³⁾, dans une étude sur la conductibilité électrique des composés halogénés, observa que le sous-chlorure de tellure fond à 160° (température non corrigée).

Lenher ⁽⁴⁾ observa la production des deux chlorures de tellure, en faisant agir à haute température sur du tellure du chlorure de soufre, du chlorure de thionyle ou du chlorure de sulfuryle. La même observation fut faite par Horvath ⁽⁵⁾, en étudiant l'action de ces derniers composés.

⁽¹⁾ MICHAELIS, *Ber.*, 20. 2488. 1887.

⁽²⁾ CARNELLEY et WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, 35. 563. 1879; 37. 125. 1880.

⁽³⁾ HAMPE, *Chem. Zeit.*, 12. 122, 1888.

⁽⁴⁾ LENHER, *J. Am. Ch. Soc.*, 24. 188. 1902; 30. 737. 1908.

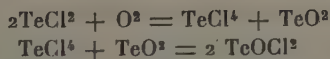
⁽⁵⁾ HORVATH, *Z. An. Ch.*, 70. 408. 1911.

Indépendamment des propriétés que nous venons d'indiquer pour le sous-chlorure de tellure, ce corps présente une caractéristique très particulière. Sa vapeur est de couleur rouge intense. Elle présente un spectre d'absorption qui différencie le sous-chlorure du tétrachlorure, puisque la vapeur de celui-ci ne présente dans les mêmes conditions aucun spectre. Ce spectre du sous-chlorure fut étudié par différents auteurs.

Gernez ⁽¹⁾, ayant préparé ce produit par l'action du chlore sec sur du tellure contenu dans un tube étroit, obtint une masse noire, fusible en un liquide rouge, émettant des vapeurs jaunes qui agissent très activement sur la lumière. Il suffit d'une couche de 1 cm. d'épaisseur pour observer le spectre d'absorption qui est particulièrement développé dans l'orangé et le vert. Plus tard, Wüllner ⁽²⁾ et Friedrichs ⁽³⁾ ont défini la position des raies qui sont les suivantes :

Wüllner. . . .	642—629—621—616—612—600—589—575	
Friedrichs . . .		5758
Wüllner. . . .	564	560
Friedrichs . . .	5722—5685—5659—5636 A—5603—5586	
Wüllner. . . .	549	
Friedrichs . . .	5563—5538 A—5504—5487—5465—5443 A	
Wüllner. . . .		
Friedrichs . . .	5417—539—537—5374 A—522—521—517	

Les vapeurs du sous-chlorure TeCl^2 , chauffées en vase ouvert, par conséquent au contact de l'oxygène, prennent une couleur de plus en plus claire, finalement jaune et dès lors sans spectre d'absorption. D'après Michaëlis, il se formerait d'abord du tétrachlorure et de l'oxyde et finalement un oxychlorure.



(1) GERNEZ, *C. R.*, 74. 1190. 1872.

(2) WÜLLNER, *Ber.*, 20. 1490. 1887.

(3) FRIEDRICHS, *Z. f. Wiss. Photographie*, III, 157. 1905.

Berzélius dit avoir obtenu un sous-chlorure double de tellure et d'ammonium. Dans ce but, il sublime un mélange de sel ammoniacal et d'un tellurite. Il se dégage de l'eau et de l'ammoniac, puis un sublimé noir qui est ce sel. Il présente une cassure jaunâtre, une cristallisation radiée.

Par l'acide chlorhydrique dilué, il reste un résidu de tellure insoluble. Il n'a pas été donné d'analyse.

TÉTACHLORURE TeCl_4 . — Le tétrachlorure de tellure a été préparé par H. Rose, par action d'un excès de chlore sur le tellure chauffé. Il le décrit comme un corps bien cristallisé pouvant être distillé, fondant en un liquide rouge foncé qui redevient blanc par le refroidissement. L'eau le décompose en un liquide laiteux : il se forme de l'anhydride tellureux TeO_2 et de l'acide chlorhydrique. L'analyse assigne à ce corps la formule TeCl_4 .

	Trouvé	Calculé
Chlore o/o	52,13	52,33
Tellure o/o	47,87	47,67

Berzélius a obtenu ce corps par union directe des éléments.

C'est un corps déliquescent.

Michaëlis trouva pour le tétrachlorure le point de fusion 214° et le point d'ébullition 380° . Ce corps n'a pas de spectre d'absorption. Carnelley et Williams ont indiqué comme point de fusion 224° .

Telles sont les principales propriétés du tétrachlorure de tellure. Ce corps fut souvent préparé par différents auteurs surtout dans l'espoir d'obtenir par sa distillation fractionnée ou sa précipitation fractionnée par l'eau un dédoublement du tellure en deux éléments supposés. Mais il n'a pas été l'objet d'études qui aient fait connaître de nouvelles propriétés.

Berzélius a préparé quelques chlorures doubles.

Etude du sous-chlorure TeCl^2 .

De façon abstraite et en s'appuyant sur des considérations théoriques, Vassilief ⁽¹⁾ a supposé, récemment, que le sous-chlorure de tellure pourrait être un eutectique de tellure et de tétrachlorure, par application d'une théorie due à Flavitzky, d'après laquelle les cryohydrates et les alliages eutectiques seraient de véritables combinaisons formées par l'union des substances composantes ⁽²⁾. Il n'y a là qu'une vue de l'esprit, qui n'apporte d'ailleurs au point de vue envisagé ici aucun fait nouveau, et qui n'implique pas davantage que le sous-chlorure n'a pas une nature bien définie.

L'examen des propriétés du sous-chlorure nous a cependant conduit à en douter. Le point qui, dès l'abord, paraît le plus curieux est le suivant : le tétrachlorure est soluble sans décomposition dans l'acide chlorhydrique concentré ; le sous-chlorure y est partiellement soluble : il entre en dissolution du tétrachlorure et il reste comme résidu du tellure métallique, comme l'a montré Rose, et comme nous l'avons constaté nous même. Le fait mérite d'être vérifié et étudié de près.

D'autre part, les chiffres fournis par les analyses de H. Rose sont fort intéressants. Cet auteur disposait certainement d'une très bonne méthode de dosage du chlore et du tellure, puisque les chiffres qu'il obtint pour le tétrachlorure sont parfaits. Et, cependant, il n'a pas pu obtenir un sous-chlorure dont la composition s'approchât de plus de 2,1 o/o

⁽¹⁾ VASSILIEF, *J. Soc. Phys. Chim. Russ.*, 42. 428. 1910.

⁽²⁾ FLAVITZY, *Bull. Soc. Chim.*, 35. 478. 1906. — Cette théorie, construite sur des considérations relatives seulement aux points de fusion, ne tient pas compte de l'hétérogénéité des eutectiques, qui les distingue nettement des composés définis homogènes. Le calcul fait par Vassilief sur le sous-chlorure de tellure est d'ailleurs basé sur des données numériques fausses, le sous-chlorure ne fondant pas à point fixe, comme nous le montrerons.

de la composition théorique. Il trouve un excès de chlore, et une nouvelle distillation sur du tellure pur lui donne un produit un peu moins riche, mais dont la teneur en chlore s'éloigne encore de 1,63 o/o de la théorie. Il est vrai que Michaëlis a obtenu des chiffres concordant bien avec la formule TeCl^2 . Cette discordance demande encore un examen attentif.

Ce sont ces quelques observations qui nous ont conduit à étudier avec détail le sous-chlorure de tellure, ou le corps supposé tel, à examiner les circonstances de sa formation et ses principales propriétés.

Le sous-chlorure de tellure peut être préparé par deux procédés : 1° par la fusion des deux éléments mélangés en proportions déterminées, correspondant à la formule TeCl^2 , et refroidissement ; 2° par distillation du même mélange ou d'autres de composition différente. Ce sont les circonstances qu'on réalise dans ces deux modes opératoires que nous allons examiner avec détails ; pour le premier, par l'analyse thermique, pour le second, par l'étude analytique de la vaporisation.

1° *Analyse thermique.* — Pour étudier les propriétés des mélanges fondus de tellure et de tétrachlorure, l'analyse thermique peut apporter de précieux renseignements, mais cette méthode d'investigation est ici d'une application particulièrement délicate. Les causes d'erreur indiquées pour la détermination des courbes iode-tellure et brome-tellure se retrouvent ici très amplifiées,

Le tétrachlorure étant fortement hygroscopique, la moindre trace d'humidité est fixée, donnant de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde. L'acide gazeux s'élimine lorsqu'on chauffe, l'oxyde reste et le système qui était binaire, devient ternaire. Il en résulte un abaissement qui peut être considérable des paliers.

Par exemple, dans l'une de nos premières expériences, ou

nous ne prenions pas de précaution contre l'accès de l'air humide, la détermination des courbes donnait des points sans relation simple entre eux et le produit final obtenu en saturant de chlore le produit mis en jeu, au lieu d'être constitué par du tétrachlorure pur, renfermait :

Tétrachlorure	84,4 o/o
Oxyde TeO_2	15,6 —

Aux paliers se substituait un abaissement lent de température sur un intervalle de plus de 15^0 .

L'appareil très simple que nous utilisons répond à toutes les nécessités. Il est de plus conçu de manière que l'on puisse y préparer directement le tétrachlorure qui entre en jeu. Il est assez semblable à celui que nous avons utilisé antérieurement, avec cette différence qu'un tube de 5 millimètres de diamètre, coudé comme l'indique la figure, est soudé à la base du flacon. Celui-ci est muni d'un bouchon de liège traversé par un thermomètre très fin dont le réservoir affleure au fond du tube. Le tube latéral A peut être mis en relation avec un appareil producteur de gaz carbonique pur et sec, le tube latéral B avec un générateur de chlore pur et sec.

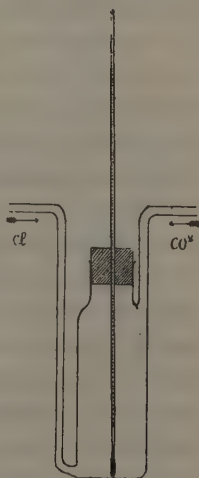


Fig. 18.

Dans le tube laboratoire ainsi disposé, on place un poids connu de tellure. Le récipient est taré muni de son thermomètre, on le place dans un petit vase de quartz Q, dont les dimensions sont telles qu'il l'enveloppe parfaitement, et celui-ci est disposé dans un four Le Roy qui a été rempli aux deux tiers de sable fin lavé.

On chauffe le four lentement, tandis qu'on envoie un très faible courant de gaz carbonique, qui entre par le tube A ;

lorsque la température du four atteint 150-200°, tout l'air ayant été chassé par déplacement, on fait arriver par le tube B un courant de chlore. On continue celui-ci, le four étant réglé à la température précédente jusqu'à saturation du tellure et formation intégrale du tétrachlorure. Par pesée, on peut se rendre compte si la quantité de chlore ainsi fixée sur le tellure correspond à la proportion attendue.

Le chlore utilisé était préparé par action de l'acide chlorhydrique pur sur du bioxyde de manganèse, lavé dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre pour retenir le gaz chlorhydrique et séché par de l'acide sulfurique et de la ponce sulfurique.

Pour obtenir un produit d'une teneur en chlore inférieure à celle du tétrachlorure, on ajoute au tétrachlorure précédemment préparé une quantité connue de tellure et la composition de l'ensemble peut être aisément calculée.

La détermination des courbes d'échauffement et de refroidissement est ensuite continuée, de la même manière que pour l'iodure et le bromure.

Il n'a pas été possible de compléter les conclusions de l'analyse thermique par des examens métallographiques, tous les essais que nous avons tentés pour réaliser le polissage des produits ayant échoué. Les masses dans l'ensemble sont molles et friables, et les deux constituants : tétrachlorure et tellure sont d'une dureté très inégale. Le tétrachlorure s'écrase sous la pression et ne présente aucune résistance, même si on le polit à la main. Il est de plus très déliquescent.

Le tableau ci-dessous indique les résultats numériques qui ont été obtenus dans l'analyse thermique, et que l'on trouve reportés sur une courbe.

Ici encore les expériences ont été faites dans l'ordre de classement des lettres qui les distinguent : I-A, I-B, etc..., le passage d'une expérience à l'autre étant fait par addition au mélange précédent de chlore ou de tellure. Lorsqu'on est

parti d'un mélange nouveau, le chiffre précédant la lettre indicatrice est avancé d'une unité, 2-A, et l'expérience est

Numéro d'ordre	Chlore o/o	Solidification commençante	Palier AB	Palier CB	Trai- nage et fin de cristal- lisation	Durée o/o gr. en min		
						AB	CB	Trai- nage
9.E	4,76	409°				(r)		
8.E	7,09	375	238° 5			8		
7.E	8,98	352	238,5			10		
6.E	12,22	308	238,5			16		
5.A	13,97	285	235			20		
6.D	14,62	281,5	238,5			20		
10.E	17,36	270	238,5			26		
5.B	18,00	265	236			25		
6.C	19,21	S	S234			30		
11.E	20,25	257	S238,5			36		
3.B	20,80	S	236,5			38		
—	—	S	236			38		
4.R	25,25	S	S231		225°	20		8
6.B	25,90	S	S231,5		223	(1)		10
2.G	26,18	S	S229		223	17		10
3.D	26,46	S	233		(1)	(1)		(1)
2.F	27,50	S	S227,5		215	15		17
3.F	29,12	S	S230,5		(1)	(1)		
2.E	28,95	S234		200°			5	
2.D	30,57	S230		200			6	
2.C	31,45	S225		201			8	
2.B	33,37	S220		203			15	
6.A	35,18	S215		203,5			23	
2.A	35,74	S214		203,5			25	
1.A	35,74	S215		205			25	
—	—	215		205			25	
1.C	38,57	S206		204			35	
1.D	42,71	207		S202,5			28	
1.E	45,53	208		S201			25	
1.F	47,72	211		202			12	
1.G	49,97	S215		vers 200			3	
1.H	51,17	218			208			
1.I	51,82	219			212			
1.J	52,02	220			217			
	52,66							
	(TeCl ⁴)	223°						
	—	223						

(1) Mesure non faite.

poursuivie comme précédemment. Ici encore, les expériences ont été nombreuses, variées et, pour quelques-unes, répétées plusieurs fois.

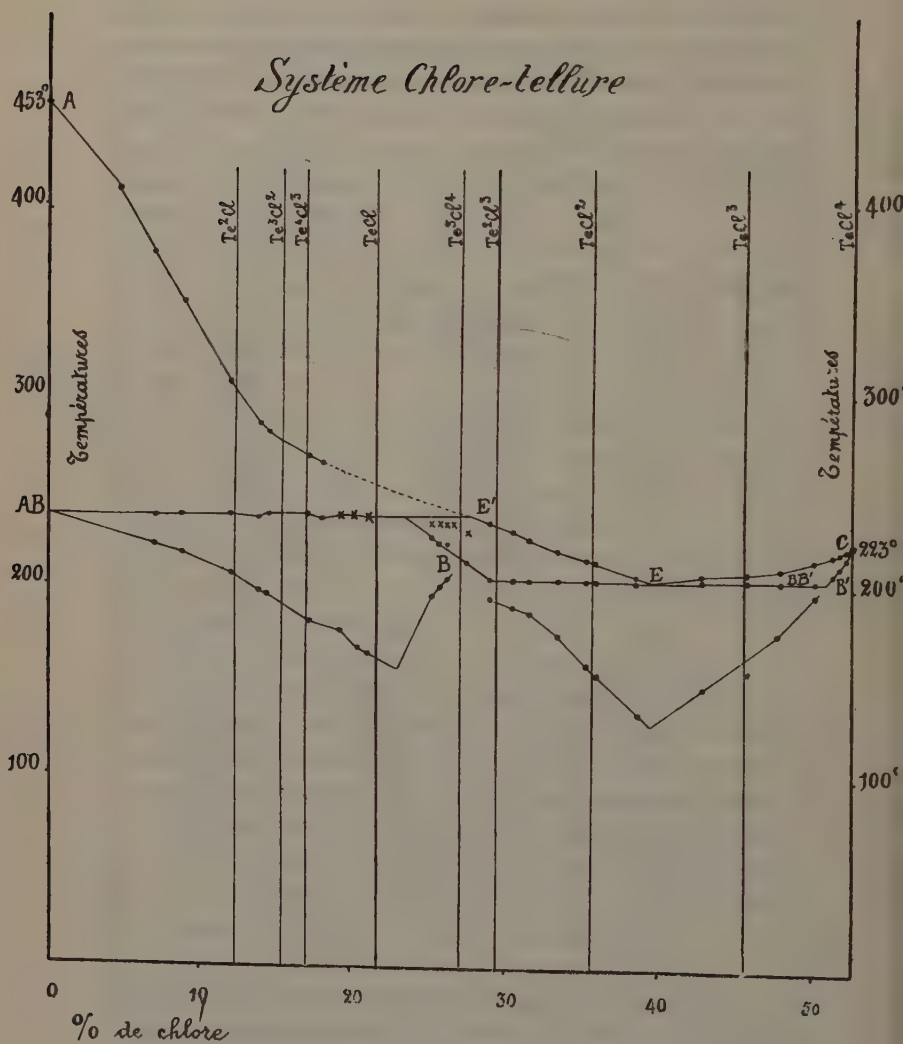


Fig. 19.

Sur l'ensemble de cette courbe, on observe encore, de même que pour l'iodure et le bromure, deux paliers très net-

tement différenciés. Comme dans les cas précédents, les observations en ont été faites, soit en traçant la courbe de gauche à droite, soit en la traçant de droite à gauche.

De 0 à 29 o/o de chlore, le palier se place à 233° - $238^{\circ}5$. Dans certains cas, il se produit une surfusion indiquée par le signe S sur le tableau, par le signe X sur la courbe. Cette surfusion gêne évidemment l'observation de la température de cristallisation.

L'existence d'un point eutectique et celle d'un point de transition sont ici encore évidentes. Sur le palier de transition, se décompose à l'échauffement ou se dépose au refroidissement une solution solide de tétrachlorure dans le tellure. De l'autre côté du point eutectique se déposent des solutions solides de tellure dans le tétrachlorure.

La forme générale de cette courbe est la même que celle du système $\text{TeBr}^4 - \text{Te}$. La courbe des durées de cristallisation apporte encore une confirmation aux courbes de liquidus et de solidus. Le tableau suivant indique les constantes de la courbe.

	Composition Cl o/o	Point de fusion
A. Tellure.	0	453°
AB. Solution solide $\text{Te} - \text{TeCl}^4$.	23	décomposée à $238^{\circ}5$
B. Solutions solides $\text{Te} - \text{TeCl}^4$ à composition variable . .	23 à 29	$238,5$ à 205° Fusion non à point fixe, et variable avec la composition
BB'. Eutectique : Solution solide $\text{Te} - \text{TeCl}^4$ avec solution so- lide $\text{TeCl}^4 - \text{Te}$	39,5	205°
B'. Solutions solides $\text{TeCl}^4 - \text{Te}$ à composition variable . .	51 à 52,66	223° à 205° Fusion non à point fixe, et variable avec la composition
C. Tétrachlorure.	52,66	223°

On peut voir sur la courbe que le point correspondant à la composition TeCl^2 ne présente aucune particularité.

Le produit de composition TeCl^2 (35,74 o/o de chlore), fondu et refroidi, laisse cristalliser d'abord des solutions solides à composition variable B de tétrachlorure dans le tellure, à partir de 214° , puis à 205° se dépose l'eutectique BB' jusqu'à complète solidification.

L'analyse thermique montre donc que, à l'état solide et en équilibre, ce corps se présente comme un mélange de solutions solides de tétrachlorure dans le tellure, à composition variable, et d'un eutectique de deux solutions solides, l'une de tellure dans le tétrachlorure, l'autre de tétrachlorure dans le tellure.

L'analyse thermique conduit donc à conclure à l'inexistence comme composé défini du sous-chlorure TeCl^2 , dans les conditions normales d'équilibre et à l'état solide.

Etude de la vaporisation. — La technique suivie est dans ce cas encore celle qui a été décrite pour les systèmes iode-tellure et brome-tellure.

Nous avons fait quatre séries d'expériences, l'une à 170° , où tous les produits restent entièrement solides, les autres à 210° et à 280° , où se réalise la fusion, totale ou partielle, selon la composition.

Les phénomènes observés se rapprochent par leur allure générale de ceux que nous avons décrits à propos des bromures, mais les mesures sont ici plus délicates, à cause du caractère fortement hygroscopique des produits et pour des raisons que nous allons examiner.

Les masses mises en expérience sont, comme nous l'avons dit, celles qui ont servi antérieurement pour les déterminations thermiques. Elles ont été refroidies très lentement. Pour la préparation des tubes, elles sont chauffées vers 100° puis introduites très rapidement, et avec précaution pour éviter l'action de l'air humide, dans des tubes fermés portés à la même température. A l'aide d'un agitateur dont le diamètre

est légèrement inférieur au diamètre intérieur du tube, on concasse les masses, et l'on peut même arriver à les pulvériser assez finement. On fait ensuite le vide et l'on scelle.

Les tubes sont chauffés par séries dans des fours électriques inclinés à 45° . Ces expériences comportent donc un recuit des produits déposés, d'après les détails fournis précédemment à propos du sous-bromure.

Voici les résultats numériques obtenus :

1^o Température : 170° .

Durée du chauffage : 4 heures (four incliné à 45°).

Composition du produit initial (chlore o/o g.)							
	7,09	12,22	24,17	25,90	35,62 (TeCl_2)	40,06	43,66
Aspect des résidus. .	noir	noir	noir	{ visiblement dissociés en cristaux blancs et cristaux noirs.			
Vitesse moyenne de vaporisation . . .	0,009	0,009	0,01	0,015	0,016	0,016	0,016
Composition (1) Cl o/o.	34,36	35,45	35,80	37,82	37,90	39,30	40

2^o Température : 210° .

Durée du chauffage : 2 heures (four incliné à 45°).

Composition du produit initial							
	7,09	12,22	24,17	25,90	35,62 (TeCl_2)	40,06	43,66
Aspect des résidus. .	noir	noir	noir	{ dissociés en cristaux blancs et noirs.			
Vitesse moyenne de vaporisation . . .	0,025	0,023	0,007	0,026	0,05	0,037	0,0237
Composition (1) Cl o/o.	35,13	35,80	35,50	38,80	37,96	37,50	37,57

3^o Température : 280° .

Durée du chauffage : 1 heure (four incliné à 45°).

Composition du produit initial							
	7,09	12,22	24,17	25,90	35,62 (TeCl_2 , (distill.))	37,90	40,06 43,66
Dans cette expérience, où presque tous les produits fondent, les résidus après 1 h. sont d'aspect noir. On ne peut en tirer aucune indication.							
Vitesse moyenne de vaporisation . . .	0,122	0,115	0,138	0,334	0,413	0,437	0,350 0,286
Composition Cl o/o .	76,07	35,63	38,41	38,90	39,43	38,47	38,30 41,23

(1) Composition pour TeCl_2 : 35,67 o/o Cl, 64,33 o/o Te.

4° Température : 280°.

Durée du chauffage : 2 heures (four incliné à 45°).

	7,09	12,22	24,17	25,90	35,62 (TeCl ²)	37,90 (dist.)	40,06	43,66
Aspect des résidus .	noir (Te)	noir (Te)	noir (Te)	noir (Te)	noir (Te)	néant	jaune (TeCl ⁴)	jaune (TeCl ⁴)
Vitesse mo- yenne de vaporisa- tion . .	0,064	0,078	0,0152	0,316	0,480	0,500	0,303	0,214
Composition Cl o/o .	35,33	35,68	36,68	37,55	38,47	37,53	40,53	44,13

Nous retrouvons ici, avec deux variantes très importantes, les résultats généraux fournis par le système TeBr⁴ — Te.

1° Les résidus de distillation dans l'expérience 4 qui a été poussée à l'extrême, sont constitués par du tellure quand la teneur en chlore est inférieure ou égale à celle qui correspond à la formule TeCl². Ils sont nuls quand on sublime à nouveau un sublimé. Ils comportent du tétrachlorure seul pour une teneur en chlore supérieure à celle du sublimé.

Dans la première série d'expériences, où il n'y a eu en aucun cas fusion, les résidus ont pris des aspects très particuliers. Les poudres, toutes noires au début, ont, pour certaines tout au moins, subi une transformation très apparente. On distingue nettement dans les cas indiqués *deux sortes de cristaux : blancs et noirs*.

2° Les courbes de vitesse n'ont pas de sens pour les deux premières expériences. Cela est dû à la présence dans les produits chauffés de petites quantités d'eau, malgré toutes les précautions prises pour l'éviter. Il se forme de l'acide chlorhydrique gazeux produisant une pression partielle dans les tubes. La vitesse de vaporisation est fonction de cette pression.

C'est seulement dans les deux dernières expériences, faites à température élevée que, la vaporisation étant très rapide, la perturbation précédente perd de son influence. Le maximum de la courbe de vaporisation est encore au voisi-

nage du point correspondant à la composition TeCl^2 , et légèrement reporté vers la droite.

3° Les sublimés ont des compositions moyennes variables avec la composition du produit chauffé. Le même fait a été observé dans la sublimation du système $\text{Te} - \text{TeBr}^4$, mais dans le cas étudié ici, on observe deux particularités :

A. — Tout d'abord la teneur moyenne en chlore de la vapeur est supérieure à celle de TeCl^2 même en chauffant certains des produits plus riches en tellure que TeCl^2 .

B. — D'autre part les dépôts obtenus sont dans tous les cas constitués par des cristaux blancs de tétrachlorure et des cristaux noirs, formés les uns à côté des autres. Les premiers seuls sont solubles dans l'éther. Les cristaux noirs sont constitués par une solution solide $\text{TeCl}^4 - \text{Te}$.

Par conséquent, à ces deux points près, les phénomènes notés ici sont comparables à ceux observés pour le système $\text{TeBr}^4 - \text{Te}$. En particulier, la vapeur d'une composition voisine de TeCl^2 est émise par des masses chauffées à 170° , où toutes restent solides.

Avant de chercher une interprétation générale, il convenait de chercher les conditions de formation de cette vapeur. Dans ce but, nous avons opéré comme pour le sous-bromure, en chauffant 5 tubes renfermant du tétrachlorure et du tellure diversement disposés. La chauffe a duré 17 heures 30 à 93° , température éloignée de plus de 110° de celle de première fusion.

Voici les résultats obtenus :

Número des tubes	Produit initial	Observations
1	TeCl^4	Sublimé blanc faible (TeCl^4)
2	Te	0
3	TeCl^4 et Te mélangés	Sublimé noir abondant (TeCl^2)
4	TeCl^4 et Te séparés par du coton	Sublimé noir faible (TeCl^2)
5	Composition moyenne TeCl^2	Sublimé noir abondant.

Les conditions de formation du sous-chlorure sont donc les mêmes que celles du sous-bromure. A partir du tétrachlorure et du tellure il se forme *par action des vapeurs de tétrachlorure* sur le tellure non volatilisé. Le sous-chlorure est le plus volatil des trois constituants mis en jeu : TeCl_4 , TeCl_2 , Te. Pour cette raison, on peut épuiser sensiblement dans les masses chauffées le tétrachlorure ou le tellure en excès par rapport à la formule TeCl_2 . Le sous-chlorure, en se vaporisant, entraîne avec lui une certaine quantité de tétrachlorure qui a échappé à l'action réductrice du tellure, ce qui est sensible à l'analyse chimique, dans les conditions examinées antérieurement.

Lorsqu'on opère à température assez élevée pour qu'il y ait fusion, totale ou partielle des masses, le tellure se dissout dans le tétrachlorure, et le sous-chlorure se forme alors aux dépens des deux corps intimement associés à l'état de solution.

Il peut donc prendre naissance à partir de solutions solides ou liquides de tellure et de tétrachlorure, ou simplement par action des vapeurs du second sur le premier.

Le sous-chlorure, instable à l'état solide, est donc stable à l'état gazeux. Ses caractères sont parallèles à ceux du sous-bromure. C'est un corps endothermique à partir du tétrachlorure et du tellure.

Cette conclusion s'impose d'après les expériences précédentes, mais il reste à interpréter les deux faits signalés plus haut, relatifs : 1° à la composition de la vapeur, un peu plus riche en chlore que TeCl_2 , même pour des produits chauffés plus riches en tellure que TeCl_2 ; 2° à la nature des dépôts qui sont formés dans certains cas de cristaux blancs de tétrachlorure et de cristaux noirs.

Examinons d'abord ce dernier point.

1° *Modification des produits déposés.* — Les dépôts, mêmes de composition moyenne TeCl_2 , ne sont donc pas homogènes et le fait est à rapprocher de la transformation

observée visiblement dans les expériences à 170° et 210°, où les masses chauffées, non fondues, mais non encore sublimées, ont subi une transformation analogue.

Cherchons à comprendre ces faits :

En premier lieu, nous pouvons observer que dans les deux cas, il y a *recuit*.

Il est bien connu, et nous avons eu à l'observer nous-même, que des solutions solides à composition variable ayant cristallisé dans une masse en refroidissement lent, se présentent à la métallographie comme non homogènes, après attaque. Un recuit suffisant rend l'ensemble homogène. C'est ce que l'on observe pour des produits non volatils et considérés en masse. Il y a, dans ce cas, DIFFUSION À L'ÉTAT SOLIDE.

Dans le cas présent, les produits sont *volatils et pulvérisés*. Il se produit par le recuit une concentration de tellure dans certains cristaux et syncristallisation, tandis que d'autres cristaux sont absolument libérés de cet élément, et comprennent du tétrachlorure parfaitement incolore et pur. On peut considérer qu'il y a dans ce cas DIFFUSION PAR L'INTERMÉDIAIRE D'UNE VAPEUR, *dans un espace inégalement chauffé*, cette vapeur étant celle du sous-chlorure. Il y a ensomme distillation d'un point chaud vers un point moins chaud.

La vapeur TeCl_2 , étant produite à une température T doit nécessairement y être en équilibre avec ses produits de décomposition. Refroidie, elle se décompose en partie comme le veut sa nature endothermique. Il se produit à ses dépens du tétrachlorure et du tellure. Ceux-ci se déposent lentement en donnant d'abord des cristaux de tétrachlorure pur, puis des cristaux mixtes de tétrachlorure et de tellure, qui sont les cristaux noirs signalés plus haut ⁽¹⁾.

(1) On peut se demander alors pourquoi le tellure adopte pour cette syncristallisation, certains cristaux plutôt que d'autres. Il est possible, sans qu'une preuve expérimentale de cette hypothèse soit apportée ici, qu'il existe dans cette vapeur deux formes moléculaires différentes de tétrachlorure, qui prennent séparément l'état solide, et dont l'une seulement est isomorphe avec le tellure.

Ces cristaux noirs ont en effet une composition variable de 13 à 16 o/o de chlore, dans des expériences différentes. Voici quelques chiffres précis obtenus en vaporisant dans les conditions indiquées, traitant le distillat par l'éther qui dissout les cristaux blancs de tétrachlorure et est sans action sensible, dans un temps court, sur les cristaux noirs.

Numéro d'ordre	Composition du produit initial chauffé	Température de chauffe	Durée	Composi- tion des cristaux noirs
				chlore o/o
1	9,74	170°-180°	40 hs	14
2	12,18	170°-180°	40 hs	13,07
3	15,40	180°	70 hs	15,12
	{ cristaux noirs de l'expérience 5 }			
4	22	170°-180°	64 hs	15,94
5	35,67 (TeCl ³)	170°-180°	»	15,4
6	37,36	170°	20 hs	15,4
		170°-180°	20 hs	15,5
		150°	40 hs	16,16

La variabilité de composition est évidente. De plus, l'essai 3 est particulièrement suggestif. On a chauffé 0 g. 3028 de cristaux noirs, venant de l'essai 5. Ils ont fourni une vapeur (0 g. 1260) de composition moyenne 37 o/o de chlore, qui s'est déposée en cristaux blancs et cristaux noirs à 15,12 o/o de chlore. Le résidu renfermait 98,49 o/o de tellure.

Ces cristaux noirs, dont la composition varie avec les conditions de formation, ne peuvent donc être considérés que comme des mélanges de tellure et de tétrachlorure.

L'explication précédente du dépôt mixte TeCl⁴ — cristaux noirs s'applique évidemment au cas où, dans le dépôt de la vapeur de sous-bromure, il se forme de même un dépôt mixte, comme nous l'avons signalé.

2° *Composition anormale des vapeurs.* — Cette modification sous l'influence du chauffage de la structure des produits étudiés permet d'expliquer que la teneur en chlore de

la vapeur puisse être plus élevée que celle de TeCl_2 , même quand le produit chauffé renferme plus de tellure que TeCl_2 . C'est en effet la composition des cristaux noirs qui paraît limiter à peu près le changement de composition de la vapeur.

Lorsque la modification précédente des masses chauffées s'est effectuée sur place, le produit comporte des cristaux noirs et des cristaux de tétrachlorure ; tout le tétrachlorure n'est plus engagé en solution solide, et par suite la vapeur qui se forme en renferme à l'état libre des proportions variables et assez élevées.

Etude du sous-chlorure vrai. — Les procédés d'obtention décrits antérieurement pour le sous-bromure vrai s'appliquent au sous-chlorure vrai : on peut le préparer par trempe des vapeurs ou par réduction ménagée de la solution étherée de tétrachlorure sous l'influence de la lumière. Le sous-chlorure est soluble dans l'éther anhydre qu'il colore en brun. Il précipite par refroidissement de cette solution à -80° en un précipité brun qui a la composition TeCl_2 (Chlore : 35,2 o/o — Tellure : 64,4 o/o).

Ce corps est entièrement soluble dans l'éther anhydre. Sa solution est instable et laisse déposer lentement du tellure en se chargeant de tétrachlorure.

Le corps précédent est extrêmement déliquescent. Au contact d'une trace d'eau, il se transforme en une solution solide $\text{Te} - \text{TeCl}_4$ qui n'est plus entièrement soluble dans l'éther, tous caractères observés pour le sous-bromure.

De même le sous-chlorure se présente comme un composé non saturé. En solution étherée il absorbe le brome et l'iode pour donner des composés qui présentent tous les caractères d'un chlorobromure et d'un chloroiodure de tellure, corps assez solubles dans l'éther. Nous n'avons pas encore réussi à isoler ces composés, difficiles à séparer du tétrachlorure qui les accompagne dans la solution étherée.

Conclusions.

L'ensemble de nos recherches sur les dérivés halogénés nous a conduit aux conditions essentielles suivantes :

1° Le sous-iodure de tellure n'a pu être obtenu ni entrevu par aucune méthode, ni à l'état solide, ni à l'état liquide, ni à l'état gazeux.

2° Le tétraiodure a pu être préparé par une méthode nouvelle, dans un très grand état de pureté. De nombreuses propriétés jusqu'ici non déterminées ont été étudiées.

3° Le sous-bromure et le sous-chlorure sont, contrairement au sous-iodure, des corps bien définis, mais en réalité très différents des produits décrits comme tels. Ils n'ont de stabilité qu'à l'état gazeux ou dissous, et en équilibre avec leurs produits de décomposition $\text{Te} - \text{TeCl}_4$ ou $\text{Te} - \text{TeBr}_4$. A l'état solide, ils se dissocient en un mélange de tellure et de tétrabromure ou de tétrachlorure, formant entre eux des solutions solides.

Quoique instables à l'état solide, le sous-bromure et le sous-chlorure ont pu être observés à cet état et leurs caractères chimiques ont pu être déterminés. Nous nous sommes efforcé de tirer toutes les conséquences théoriques que comportait la nature particulière de ces curieux composés.

4° Nous avons pu isoler et analyser un bromoiodure de tellure, composé d'addition de l'iode et du sous-bromure. Nous avons entrevu de même un chlorobromure et un chloroiodure qu'il ne nous a pas été possible jusqu'ici d'isoler à l'état de pureté.

5° Tous les résultats relatifs à l'étude des dérivés halogénés du tellure ont été obtenus par la mise en œuvre, à côté de l'analyse thermique, d'une méthode permettant de réaliser l'étude analytique de la vaporisation, c'est-à-dire d'étu-

dier les vapeurs émises par des mélanges solides de constitution connue, et d'obtenir une séparation des divers constituants de ces vapeurs.

Cette méthode est susceptible d'être appliquée à d'autres cas : nous en montrerons avec détails les conditions de réalisation.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PINÈNES

Par M. PARISELLE,
professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

(24-11-22)

HISTORIQUE

Les essences de térébenthine provenant de l'entraînement à la vapeur d'eau de gemmes de diverses origines ont des propriétés physiques très voisines ; seuls les pouvoirs rotatoires de ces liquides varient avec l'espèce de pins d'où ils proviennent et peuvent être très différents. C'est ainsi que l'essence française a, pour la raie D, un pouvoir rotatoire de -35° , tandis que celui de l'essence grecque, fournie par le pin d'Alep, est de $+48^{\circ}$. Les essences allemandes et américaines, provenant généralement de mélanges de gemmes de plusieurs espèces, sont tantôt lévogyres, tantôt dextrogyres, mais toujours d'une faible activité optique.

C'est Berthelot ⁽¹⁾ qui le premier s'efforça d'isoler un corps chimiquement défini par le fractionnement convenable d'une

⁽¹⁾ BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXIX (1854), p. 5.
Ann. de Chim., 9^e série, t. XIX (Janvier-Février 1923)

essence déterminée. Riban ⁽¹⁾ continua ses travaux et, partant de l'essence des Landes, en retira une fraction bouillant sensiblement à point fixe et présentant un pouvoir rotatoire de $-40^{\circ}3$: il la considéra comme du *térébenthène* pur. En réalité, la fraction isolée, redistillée, ne passe pas à point fixe et Aignan ⁽²⁾ en effectuant des fractionnements plus nombreux sur cette essence des Landes arriva à un produit pour lequel $[\alpha]_D = -41^{\circ}96$.

La distillation donnant des résultats peu concluants, des essais de purification et d'identification par des méthodes chimiques furent alors entrepris.

En Allemagne, Wallach, Beyer et Semmler résolurent la question avec un succès relatif. Beyer ⁽³⁾ cependant, en étudiant les produits d'oxydation des essences allemandes, isola un acide nouveau, caractéristique d'un carbure se trouvant surtout dans les fractions de queue de ces essences : il donna à ce carbure le nom de *nopinène*. Wallach ⁽⁴⁾ put isoler ce carbure par un traitement convenable de son produit d'oxydation.

En France, MM. Bouchardat et Lafont ⁽⁵⁾ en faisant réagir l'acide acétique sur l'essence de Bordeaux, constatèrent que la fraction non hydratée est constituée par un carbure de pouvoir rotatoire élevé (-49° environ) et correspondant aux fractions de tête de l'essence. Cette réaction rendue plus pratique par MM. Barbier et Grignard ⁽⁶⁾ n'est cependant pas sans inconvénients : si en effet elle élimine le nopinène qui seul s'hydrate sensiblement, elle fait apparaître une nouvelle impureté, le *camphène* qui, produisant une élévation du pouvoir rotatoire du térébenthène, fausse les résultats des mesures.

(1) RIBAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VI, (1875), p. 5.

(2) AIGNAN, *Thèse*, Paris, 1893.

(3) BÆYER, *Berichte*, t. XXIX (1896), pp. 25 et 1923.

(4) WALLACH, *Liebig's Annalen*, t. CCCLXIII (1908), p. 1.

(5) BOUCHARDAT et LAFONT, *C. R.*, t. CII, p. 318.

(6) BARBIER et GRIGNARD, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. IV (1908), p. 139.

Dans le but de vérifier et d'étendre les conclusions des travaux précédents, Aschan et Ahlström ⁽¹⁾ reprirent l'étude systématique des fractions successives obtenues par distillation de diverses essences ; ils constatèrent, dans le cas d'une essence américaine, que les premières fractions sont dextrogyres, tandis que les dernières sont lévogyres et en conclurent que le térébenthène dextrogyre est mélangé d'au moins un carbure gauche moins volatil, vraisemblablement le nopinène de Beyer.

Mais c'est à M. Darmois ⁽²⁾ que revient le mérite d'avoir résolu avec netteté la question de la composition des différentes essences. Par l'étude de la *dispersion rotatoire* des diverses fractions des essences française, américaine et allemande il montra, en se limitant à la partie distillant de 155° à 165°, que toutes étaient constituées par un mélange de deux carbures seulement : le *pinène- α* (ancien térébenthène) dont la dispersion rotatoire pour les radiations $\lambda = 0\mu 436$ et $\lambda = 0\mu 589$ est égale à 2 et le *pinène- β* (nopinène de Wallach) dont la dispersion est anormale, et a pour valeur 1,125 pour les radiations précédentes.

Mais tandis que le *pinène- α* a une rotation variable avec la nature de l'essence, le pouvoir rotatoire de la variété optique pure étant du reste inconnu, le pinène- β se retrouve identique pour les trois essences avec un pouvoir rotatoire de -22° .

En outre, M. Darmois, mesurant la dispersion rotatoire de l'essence de pin d'Alep rectifiée ⁽³⁾, montra qu'elle était constituée par du pinène- α exempt de pinène- β .

Les conclusions de M. Darmois déduites de mesures effectuées sur des mélanges variables des deux pinènes ont été partiellement vérifiées par M. Vavon ⁽⁴⁾ qui, par de longs

⁽¹⁾ ASCHAN et AHLSTRÖM, *Berichte*, t. XXXIX (1906), p. 1441.

⁽²⁾ DARMOIS, *Thèse*, Paris, 1910, p. 50.

⁽³⁾ M. VÈZES [*Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. V (1909), p. 932] avait montré en 1909 que les 9/10 de cette essence passaient au voisinage de 155°.

⁽⁴⁾ VAVON, *C. R.*, t. CXLIX, p. 997.

fractionnements, a isolé le β -pinène contenu dans l'essence des Landes, et a trouvé que sa rotation avait presque exactement la valeur prévue.

Pour terminer l'historique de cette importante question des pinènes, il nous reste à passer en revue les divers procédés préconisés pour les caractériser :

1^o En Allemagne, les chimistes étudièrent surtout les produits d'oxydation obtenus par action du permanganate sur les diverses fractions des essences (1). Le pinène- α est transformé en *acide pinonique* dont l'activité optique dépend de la matière première, mais tandis que le pinène- α inactif donne un acide fondant à 104^o et dont l'oxime fond à 150^o, les acides pinoniques actifs fondent à 70^o et leurs oximes à 129^o.

Le pinène- β oxydé par une solution alcaline de permanganate (2) donne du nopinate de sodium d'où l'on peut extraire l'*acide nopinique* fondant à 126^o.

2^o On démontre souvent la présence de l' α -pinène dans une huile essentielle au moyen du nitrosochlorure obtenu par Wallach (3) en faisant tomber goutte à goutte 15 cm³ d'acide chlorhydrique dans un mélange de 50 cm³ d'essence de térébenthine, 50 g. d'acide acétique cristallisable et 50 g. de nitrite d'éthyle, le tout refroidi au-dessous de zéro. Le nitrosochlorure obtenu fond vers 100^o et est inactif; le poids obtenu est d'autant plus faible que le pinène initial est plus actif.

Le β -pinène ne donne pas de nitrosochlorure.

3^o On peut aussi caractériser les pinènes par les produits d'addition qu'ils donnent avec les hydracides halogénés, mais les produits obtenus ne sont pas caractéristiques des

(1) TIEMANN et SEMMLER, *Berichte*, t. XXVIII (1895), p. 1345; t. XXIX (1896), p. 529; BÄYER, *Berichte*, t. XXIX, pp. 22, 326, 1907, 1923, 2775.

(2) WALLACH, *Liebig's Annalen*, t. CCCLVI (1907), p. 228.

(3) WALLACH, *Liebig's Annalen*, t. CCXLV (1888), p. 251; t. CCLIII (1889), p. 251.

deux pinènes α et β , car ces deux carbures conduisent aux mêmes dérivés. Par action de l'acide chlorhydrique, par exemple, il se produit dans les deux cas une transposition moléculaire avec formation de *chlorure d'isobornyle* fusible vers 127^0 ; il se forme en même temps un produit liquide : le dichlorhydrate de dipentène.

Le pouvoir rotatoire du chlorure de bornyle varie beaucoup avec l'essence initiale et avec le fractionnement de cette essence; avec des essences américaines, faiblement dextrogyres, on peut même obtenir un chlorure gauche.

La raison de ces divergences a été donnée par MM. Ahlström et Aschan⁽¹⁾ puis reprise d'une façon plus précise par M. Vavon⁽²⁾ qui a montré que les deux pinènes donnent le même chlorure de bornyle, avec le même rendement. En étudiant systématiquement le pouvoir rotatoire des chlorhydrates correspondant aux différentes fractions d'une essence, il a confirmé pleinement l'hypothèse de M. Darmois relative à leur constitution binaire. M. Vavon a, en outre, vérifié que le point de fusion et le pouvoir rotatoire du chlorure de bornyle s'élèvent tous deux au fur et à mesure des cristallisations successives qu'on lui fait subir.

4° On a cherché depuis longtemps à caractériser le pinène par le produit d'addition qu'il donne avec le brome. M. Wallach⁽³⁾, puis MM. Genvresse et Faivre⁽⁴⁾ ont retiré du mélange complexe résultant de l'action de 1 molécule de brome sur 1 molécule de pinène, un dibromure fusible vers 170^0 . Nous montrerons que ce procédé n'est pas à retenir.

5° Signalons enfin que M. Vavon⁽⁵⁾, par hydrogénation des différentes fractions d'une essence de térébenthine en

(1) AHLSTRÖM et ASCHAN, *Berichte*, t. XXXIX, p. 1441.

(2) VAVON, *C. R.*, t. CL, p. 1428.

(3) WALLACH, *Ann. Chem.*, t. CCLXIV, p. 1.

(4) GENVRESSE et FAIVRE, *C. R.*, t. CXXXVII, p. 130.

(5) VAVON, *C. R.*, t. CXLIX, p. 997; t. CL, p. 256. *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. IX (1911), p. 256.

présence de noir de platine, a constaté que les pinènes α et β donnaient le même hydrure $C^{10}H^{18}$ et il a démontré une fois de plus, par ce nouveau procédé, la composition binaire des différentes essences.

RÉCHERCHES ENTREPRISES

Dans ce travail, je me suis efforcé d'isoler à l'état de pureté les constituants de certaines essences afin d'étudier directement sur ces corps les caractères chimiques habituels. J'ai pu ainsi comparer entre eux les divers procédés de caractérisation, expliquer certains résultats curieux, conclure à l'existence d'une forme inactive indédoublable de pinène- α et calculer le pouvoir rotatoire de la variété optique pure de ce même carbure.

Mes recherches ont d'abord porté sur l'essence de Bordeaux et l'étude systématique des divers appareils de fractionnement m'a montré qu'un des éléments les plus importants pour la bonne séparation des produits était la vitesse de la distillation. Or, le tube Otto est de tous les appareils celui qui se prête le mieux à la réalisation d'une distillation très lente et bien régulière, aussi ai-je effectué les divers fractionnements des essences avec un tube Otto à 5 boules, en opérant dans le vide et en chauffant le ballon avec un bain d'huile à température constante. Pour les dernières rectifications, j'ai pu ainsi arriver à une vitesse d'écoulement de 5 gouttes à la minute.

Parti de 15 litres d'essence française anhydre, j'ai, après trois séries de rectifications des têtes et des queues, isolé les deux carbures constituants, dont je vais donner les principales constantes physiques :

Pinène- α

$$\text{Densité à } 0^{\circ} \quad . \quad . \quad . \quad d_0 = 0,8747$$

$$\text{Densité à } t^{\circ} \quad . \quad . \quad . \quad d_t = \frac{d_0}{1 + Kt} .$$

Entre 0° et 17° , le coefficient K a pour valeur moyenne : $K_{0,17} = 0,00093$.

Entre 0° et 50° , $K_{0,50} = 0,001$.

L'indice de réfraction à 13° , pour la raie D, a pour valeur 1,469, ce qui donne pour la réfraction moléculaire, calculée d'après la formule de Lorentz : $R_m = 43,85$. La valeur calculée d'après la formule bicyclique est de 43,54.

La température d'ébullition du pinène α est de 154° sous 760 mm., de 62° sous 32 mm., de 42° sous 11 mm.

Le pouvoir rotatoire pour la raie D est égal à $-43^{\circ}48$; c'est la valeur la plus forte *mesurée* jusqu'ici pour l'essence des Landes (Aignan ⁽¹⁾) n'est arrivé qu'à $-41^{\circ}96$.

Le rapport des pouvoirs rotatoires pour la raie bleue du mercure ($\lambda = 0,436 \mu$) et pour la raie D est égal à 2, ce qui montre que le carbure isolé est exempt de β -pinène, de dispersion beaucoup plus faible. La pureté du produit est en outre démontrée par les deux faits suivants : un fractionnement effectué sur ce carbure m'a conduit à deux portions ayant le même pouvoir rotatoire ; un mélange inactif pour la raie D obtenu en mélangeant en proportions convenables ce carbure avec du pinène- α dextrogyre de l'essence d'Alep, s'est montré inactif pour toutes les radiations.

Signalons que M. Darmois, par l'étude du réseau de courbes de dispersion rotatoire correspondant aux diverses fractions de l'essence de Bordeaux, était arrivé à cette conclusion que le pinène- α contenu dans cette essence avait, pour la raie D, un pouvoir rotatoire égal à $-44^{\circ}4$: il y a donc un léger écart entre les valeurs théoriques et expérimentales.

Pinène- β

Densité à 0° . . . $d_0 = 0,8848$

Densité à 15° . . . $d_{15} = 0,8728$

L'indice de réfraction à 13° , pour la raie D, a pour valeur 1,479.

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

Le rapport des coefficients de viscosité du β et de l' α -pinène est égal à 1,227; le rapport de leurs tensions superficielles est de 1,065.

La température d'ébullition du pinène- β est de 163°-164° sous 760 mm., de 71°5 sous 34 mm., de 50° sous 11 mm.

Le pouvoir rotatoire pour la raie D est de $-19^{\circ}8$. Si l'on prend cette valeur pour unité, les pouvoirs rotatoires pour les raies $\lambda = 0\ \mu\ 546$, $\lambda = 0\ \mu\ 492$, $\lambda = 0\ \mu\ 436$ du mercure sont respectivement égaux à 1,1; 1,15; 1,08. La dispersion est donc bien anormale et les nombres précédents sont très voisins de ceux trouvés par M. Darmois. Il y a cependant lieu de signaler une légère divergence entre les valeurs assignées par M. Darmois au pouvoir rotatoire du β -pinène, l'une déduite de l'étude des courbes de dispersion ($-22^{\circ}6$), l'autre mesurée sur le β -pinène isolé par M. Vavon ($-22^{\circ}4$) et la valeur que j'indique ($-19^{\circ}8$). L'étude comparée des actions de l'acide chlorhydrique sur le β -pinène et sur l' α -pinène de l'essence d'Alep, dont il va être question, montre d'une façon assez nette que le β -pinène que j'ai isolé doit être considéré comme pratiquement pur, et qu'il y a lieu d'accorder quelque crédit au pouvoir rotatoire que j'ai mesuré.

Pinène- α de l'essence d'Alep. — Ainsi que MM. Vèzes ⁽¹⁾, Darmois ⁽²⁾ et Dupont, j'ai constaté que l'essence provenant de la distillation de la gomme de pin d'Alep était beaucoup plus homogène que l'essence française. Après deux rectifications lentes de cette essence j'ai obtenu un carbure bouillant à un point rigoureusement fixe et ayant les propriétés physiques suivantes :

Densité à 0° . . . $d_0 = 0,8744$

Densité à 15° . . . $d_{15} = 0,8623$

Pouvoir rotatoire pour la raie D : $[\alpha]_D = +48^{\circ}35$.

Pouvoir rotatoire pour la raie $\lambda = 0\ \mu\ 436$ du mercure : $2 \times 48^{\circ}35$.

⁽¹⁾ VÈZES, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. V (1909), p. 932.

⁽²⁾ DARMOIS, *loc. cit.*

M. Vavon ⁽¹⁾ considère que le pinène- α de l'essence d'Alep doit être considéré comme la variété optique pure du pinène dextrogyre et son hypothèse est basée sur les deux raisons suivantes : le pinène- β , qui a la même activité optique dans toutes les essences, doit être considéré comme une variété optiquement pure; comme ce carbure donne avec l'hydrogène et l'acide chlorhydrique les deux mêmes dérivés que le carbure isomère α , le pinène- α pourra être considéré comme optiquement pur s'il donne un hydrure et un chlorhydrate ayant respectivement mêmes pouvoirs rotatoires en valeur absolue que ceux donnés par le β -pinène.

M. Vavon partant du β -pinène qu'il a isolé ($[\alpha]_D = -22^{\circ}1$) obtient un hydrure tel que $[\alpha]_D = -23^{\circ}5$; l'hydrogénation de l' α -pinène de l'essence d'Alep lui donne un carbure ayant un pouvoir rotatoire de $+23^{\circ}8$ pour la même raie J. La fixation d'acide chlorhydrique conduit à des résultats analogues, mais il n'indique que le pouvoir rotatoire obtenu avec le pinène d'Alep.

L'hypothèse relative à la pureté optique du β -pinène me semble pleinement justifiée et je la supposerai vérifiée dans la suite, mais je crois pouvoir affirmer par contre que l' α -pinène d'Alep est partiellement racémisé. En faisant, en effet, agir l'acide chlorhydrique sur le β -pinène, j'ai toujours obtenu un chlorure de bornyle plus actif, toutes choses égales d'ailleurs, que celui obtenu avec l'essence d'Alep; l'action de l'acide bromhydrique a donné des résultats identiques. Nous verrons dans la suite que, me basant sur cette différence et sur d'autres mesures, j'ai pu déterminer, par le calcul, le pouvoir rotatoire de la variété optiquement pure de pinène- α . Nous verrons également que la formation de nitrosochlorure, à partir de l'essence d'Alep, infirme partiellement l'hypothèse de M. Vavon.

La raison de ces divergences réside peut-être dans ce fait

(1) VAVON, *C. R.*, t. CL, p. 1127.

que le pinène- β isolé par M. Vavon contient encore quelques traces de pinène- α ; ainsi se trouveraient expliquées la valeur plus faible que j'ai indiquée pour le pouvoir rotatoire du β -pinène et la rotation plus faible observée par M. Vavon pour l'hydrure de ce même carbure.

Partant des pinènes dont je viens d'énumérer les propriétés physiques et qui peuvent être considérés comme des produits chimiquement définis, j'ai repris, pour les discuter, un certain nombre des réactions de caractérisation des essences de térébenthine.

Etude de l'action du brome sur le pinène. — L'action du brome sur le pinène conduisant à des résultats peu concluants et ayant été faite sur des essences peu homogènes, j'ai repris son étude en partant du pinène- α de l'essence d'Alep et du β -pinène. Dans les deux cas, j'ai opéré en solution dans le tétrachlorure de carbone et à une température inférieure à -10° . Contrairement à ce qu'affirme Wallach ⁽¹⁾, j'ai constaté que la coloration rose (d'une persistance d'ailleurs temporaire) n'était atteinte qu'après avoir ajouté à 1 molécule de pinène, 2,2 atomes de brome. Jusqu'à cette dose, on ne constate aucun dégagement sensible de gaz bromhydrique; ce n'est qu'en insistant que des fumées se produisent, la coloration rose ne disparaissant que beaucoup plus lentement.

Le liquide résultant de l'action du brome sur le pinène- α a été distillé dans un vide de 12 mm. en intercalant un laveur à eau entre l'appareil de rectification et le manomètre. A 94° , il passe d'abord un liquide qui se solidifie dans le ballon récepteur: c'est du bromure d'isobornyle; il n'y a du reste pas trace de décomposition du liquide qui distille, comme le montre l'examen du laveur.

En continuant à chauffer, le thermomètre monte progressivement jusqu'à 160° , mais il y a décomposition du liquide

(¹) *Loc. cit.*

initial et l'analyse de l'eau de lavage montre que le tiers environ du brome employé s'est dégagé sous forme d'acide bromhydrique.

Du liquide recueilli de 100° à 160°, il m'a été possible d'isoler un monobromure liquide distillant à 102° sous 14 mm. (analyse de brome : 37,85 o/o) et un dibromure cristallisé (analyse de brome : 54,55 o/o). Ce dernier corps chauffé commence à se décomposer vers 130°, la fusion franche n'ayant lieu qu'à 150°.

La distillation étant arrêtée à 160°, le résidu visqueux du ballon cristallise à la longue en donnant le dibromure isolé par MM. Wallach, Genvresse et Faivre ⁽¹⁾. Il fond vers 168° et m'a donné à l'analyse 54,49 o/o de brome.

L'action du brome sur le β -pinène m'a conduit à des résultats tout à fait analogues aux précédents.

En aucun cas, je n'ai pu obtenir le dibromure cristallisé en amorçant le liquide, pourtant très limpide, provenant de l'action réciproque des solutions de brome et de pinène, après élimination du tétrachlorure de carbone. Ce fait et les suivants : faible rendement en dibromure, toujours constaté par les divers auteurs, et inactivité optique de ce produit, obtention de cyclène par action de la poudre de zinc, permettent d'affirmer que le dibromure fusible à 168° ne peut être considéré comme un dibromure de pinène. Des résultats des expériences précédentes, on peut conclure que dans l'action du brome sur les diverses variétés de pinène, il se produit un ensemble très complexe de réactions d'addition et de substitution donnant naissance à du bromure d'isobornyle et à un mélange de di- et de tribromures. Ces derniers produits, peu stables, se décomposent à partir de 100° et donnent, outre un abondant dégagement d'acide bromhydrique, plusieurs corps dont le moins volatil est précisément le dibromure de Wallach.

(1) *Loc. cit.*

Etude des conditions de formation du nitrosochlorure de pinène. — En traitant les différents carbures isolés par un mélange de nitrite d'amyle et d'acide chlorhydrique, suivant la méthode indiquée par Wallach (¹), j'ai obtenu les résultats suivants :

Avec le β -pinène il ne se forme pas trace de nitrosochlorure cristallisé. Avec l' α -pinène d'Alep le rendement brut en nitrosochlorure est de 2 o/o. Avec l' α -pinène extrait de l'essence de Bordeaux, le rendement en produit brut est de 10 o/o. Enfin, avec un mélange inactif des deux α -pinènes précédents, le rendement atteint 35 o/o.

Ces résultats correspondent bien aux faits observés par Wallach, à savoir que le rendement en nitrosochlorure d'une essence varie dans un sens contraire à celui de son activité optique. Cependant sous la forme donnée par Wallach cette conclusion est inexacte, car elle ne peut s'appliquer en toute rigueur qu'au pinène- α exempt de β .

En prenant en effet une fraction de l'essence de Bordeaux ayant un pouvoir rotatoire de -39° , je n'ai obtenu qu'un rendement de 7 o/o en nitrosochlorure, tandis qu'avec l' α -pinène de la même essence ($[\alpha]_D = -43^\circ 48$) on en obtient 10 o/o. Cela tient évidemment à ce fait que la fraction considérée a un pouvoir rotatoire plus faible que celui de l' α -pinène par suite de la présence de β -pinène moins actif.

Sur l'existence probable d'une variété inactive indénouable de pinène- α . — Les résultats précédents, et ce fait que le nitrosochlorure formé est toujours inactif, s'expliquent aisément en admettant que les variétés optiques pures de pinène ne donnent pas de nitrosochlorure stable, insoluble dans l'acide acétique, le corps obtenu dans les expériences décrites étant formé aux dépens d'une variété inac-

(¹) *Loc. cit.*

tive de pinène- α préexistant dans l'essence, ou aux dépens de pinène inactif par compensation qui se transformerait par le fait même de la réaction.

Dans la littérature chimique on trouve fréquemment les dénominations de pinène racémique et de pinène inactif, mais on les emploie indifféremment, sans spécifier s'il s'agit d'une variété inactive indédoublable ou d'une variété inactive par compensation. Or la présence de deux carbones asymétriques dans la formule du pinène- α justifie l'hypothèse de l'existence d'un carbure inactif indédoublable. Ce carbure a du reste été isolé par Wallach ⁽¹⁾ par action de l'aniline sur son nitrosochlorure, et il se pourrait que le térébène inactif de Riban ⁽²⁾, tombé dans l'oubli, fut identique à cette variété de pinène.

Les expériences que j'ai effectuées avec le pinène inactif par compensation, lequel donne un rendement de 35 o/o en nitrosochlorure précipité, ne peuvent guère s'expliquer que par une transformation en milieu acide qui donne naissance à du nitrosochlorure indédoublable. Il serait en effet invraisemblable que le pinène- α dextrogyre pur ou son inverse optique ne donnent pas trace de nitrosochlorure et que leur mélange en donne une quantité massive, s'il n'y avait une transformation moléculaire.

Cette hypothèse renforce, du reste, deux autres hypothèses émises plus haut, à savoir que le β -pinène isolé dans les diverses essences est une variété optique pure et que, par contre, le pinène- α d'Alep est légèrement racémisé.

L'existence de dérivés inactifs indédoublables du pinène- α et la transformation possible du pinène inactif en variété indédoublable sont également prouvées par les recherches de Tiemann, Semmler et Beyer ⁽³⁾ sur les produits d'oxydation du pinène. Les températures de fusion des acides

⁽¹⁾ WALLACH, *Ann. Chim.*, t. CCLII, p. 632 et t. CCLVIII, p. 343.

⁽²⁾ RIBAN, *Ann. de Chim. et Phys.*, 5^e série, t. VI, p. 232.

⁽³⁾ *Loc. cit.*

pinoniques obtenus et celles de leurs oximes sont, en effet, très différentes selon que le pinène initial est actif ou inactif.

L'étude des produits d'addition que donne l'acide chlorhydrique avec les diverses variétés de pinène va du reste nous confirmer l'existence du carbure indédoublable ou tout au moins celle de ses dérivés.

Action de l'acide chlorhydrique sur les diverses variétés de pinène. — J'ai fait agir successivement l'acide chlorhydrique pur et sec sur le β -pinène, sur l' α -pinène d'Alep, sur l' α -pinène lévogyre de Bordeaux et sur le mélange inactif de ces deux derniers carbures. Les produits cristallisés obtenus, après séparation du dichlorhydrate de dipentène liquide, ont été purifiés par une cristallisation dans l'alcool méthylique pur, dans lequel ils ont la propriété d'être très solubles à l'ébullition et très peu solubles à froid.

Le β -pinène m'a donné, avec un rendement de 65 o/o, un chlorure fondant de 128° à 130° et présentant un pouvoir rotatoire supérieur à celui des autres. On peut admettre que ce corps est la variété pure de *chlorure d'isobornyle* : $[\alpha]_D = -36^{\circ}2$.

Les α -pinènes d'Alep et de Bordeaux conduisent séparément à des chlorhydrates présentant un palier de fusion moins net que le précédent. Avec l'essence d'Alep, j'ai obtenu après une cristallisation, un chlorure dextrogyre de pouvoir rotatoire $+35^{\circ}9$ et fondant de 124° à 128° ; avec le pinène- α extrait de l'essence de Bordeaux, le chlorure obtenu fond de 120° à 126° et a un pouvoir rotatoire de $-32^{\circ}5$.

Mais c'est avec le pinène- α inactif par compensation, que j'ai obtenu le meilleur rendement en chlorure d'isobornyle, la température de fusion la plus élevée et l'intervalle de fusion le plus réduit : le chlorure inactif fond de 130° - 132° après deux cristallisations.

Pour montrer d'une façon plus frappante, la différence de constitution moléculaire qui existe entre ces différents cristaux, j'ai cherché l'effet produit sur la température de fusion lorsqu'on mélange ces chlorures. J'ai constaté ainsi qu'en ajoutant du chlorure lévogyre provenant du β -pinène, au chlorure inactif, on abaissait de 8° la température de fusion complète et de près de 15° la température de fusion commençante. Par contre, un mélange de chlorures dextrogyre et lévogyre fond sensiblement comme chacun des constituants.

Le chlorhydrate de pinène obtenu à partir du pinène inactif doit donc être considéré comme la variété inactive indédoublable de chlorure d'isobornyle, cette variété étant obtenue à partir du pinène inactif dédoublable grâce à une transformation produite par l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate solide obtenu dans le cas général par l'action d'acide chlorhydrique sur une essence est donc un mélange de chlorure inactif et de chlorure actif, mélange dont le point de fusion se trouve abaissé de ce fait.

Ainsi se trouvent expliqués les résultats obtenus par MM. Darmois et Vavon ⁽¹⁾, à savoir que le pouvoir rotatoire et la température de fusion d'un chlorhydrate quelconque augmentent avec les cristallisations successives : le corps s'enrichit en effet en chlorure actif, le chlorure inactif étant plus soluble dans l'alcool.

Calcul du pouvoir rotatoire du pinène- α optiquement pur. — La comparaison des pouvoirs rotatoires des divers échantillons de chlorure d'isobornyle obtenus dans les expériences précédentes, m'a permis de calculer *a priori* le pouvoir rotatoire du pinène- α , en me basant toujours sur l'hypothèse de la pureté optique du β -pinène et par suite sur celle du chlorure qui en dérive.

(1) *Loc. cit.*

Supposons, en effet, que 1 molécule de pinène- α extrait d'une essence quelconque, mais exempt de pinène- β , renferme x molécules de pinène lévogyre et $(1 - x)$ molécules de l'inverse optique ⁽¹⁾; désignons par $[X]$ et $[X']$ les valeurs absolues des pouvoirs rotatoires respectifs des variétés optiques pures de pinène- α et de chlorure d'isobornyle, par $[\alpha]$ et $[\alpha']$ les valeurs relatives à l' α -pinène en expérience et à son chlorhydrate. On a évidemment :

$$\begin{aligned} [\alpha] &= [X] \times (2x - 1) \\ [\alpha'] &= [X'] \times (2x - 1) \end{aligned}$$

d'où :

$$(1) \quad [X] = [X'] \times \frac{[\alpha]}{[\alpha']}.$$

Or, dans notre hypothèse, $[X']$ est le pouvoir rotatoire du chlorure provenant du pinène- β , soit $36^{\circ}2$. En appliquant la formule (1) au pinène- α extrait de l'essence d'Alep, nous avons :

$$[X] = 36^{\circ}2 \times \frac{48^{\circ}35}{35^{\circ}9} = 48^{\circ}75.$$

Cette même formule donne avec le pinène- α extrait de l'essence de Bordeaux :

$$[X] = 36^{\circ}2 \times \frac{43^{\circ}48}{32^{\circ}5} = 48^{\circ}7,$$

la concordance est donc tout à fait satisfaisante.

Pour apporter une nouvelle preuve à cette hypothèse, j'ai également préparé les bromures d'isobornyle relatifs au pinène- β et au pinène- α de Bordeaux.

J'ai obtenu, dans le premier cas, un corps fondant à 94° - 95° et bouillant sans décomposition à 94° sous 12 mm. Son pouvoir rotatoire est égal à $-31^{\circ}50$ pour la raie D; pour

(1) On arrive au même résultat en admettant (si $x > \frac{1}{2}$) qu'il y a $2x - 1$ molécules de pinène lévogyre mélangées à $2(1 - x)$ molécules inactives,

la raie $\lambda = 0\ \mu 436$ du mercure, la valeur en est sensiblement double.

Avec le pinène- α , le bromhydrate obtenu fond de 89° à 93° et a pour pouvoir rotatoire -28° .

La formule (1) toujours applicable donne ici :

$$X = 31^{\circ}5 \times \frac{43^{\circ}48}{28^{\circ}} = 48^{\circ}8.$$

On peut donc admettre que le pinène- α optiquement pur a un pouvoir rotatoire de $48^{\circ}75$ environ, valeur qui n'a été obtenue jusqu'ici que dans le cas du pinène extrait de l'essence d'*Eucalyptus lævopinea* (1).

(1) GILDEMEISTER et KÖHLER, *Bull. Schimmel*, avril 1899, p. 24.

SUR LE POTENTIEL D'HYDROGÉNATION DES ALLOXANTHINES

Par EINAR BILMANN et HAKON LUND

(13-4-23)

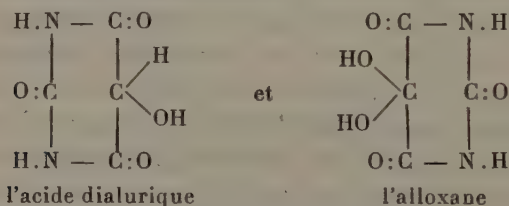
Dans des mémoires précédents ⁽¹⁾ il fut démontré que l'on peut, à l'aide d'électrodes plongées dans la solution acide d'une quinhydrone, déterminer le potentiel d'hydrogénation de cette quinhydrone, et, par conséquent, l'affinité de la transformation de la quinone en hydroquinone. De plus, il a été démontré que des électrodes à quinhydrone peuvent être employées à la place des électrodes à hydrogène usuelles pour la détermination pratique des concentrations des ions hydrogène, et qu'elles étaient particulièrement précieuses pour les cas où l'électrode à hydrogène n'est pas utilisable.

L'alloxanthine, produit de condensation d'une molécule d'acide dialurique et d'une molécule d'alloxane, représente une espèce chimique qui rappelle bien la quinhydrone. Comme celle-ci, elle est formée de deux constituants, dont l'un est le produit d'hydrogénation de l'autre, la transformation de l'un dans l'autre étant réversible. Voilà pourquoi nous avons pensé pouvoir former, à l'aide des alloxanthines, des électrodes analogues aux électrodes à quinhydrone et

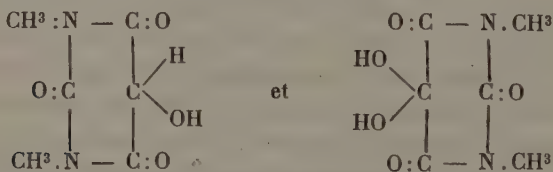
(¹) BILMANN, Kjöbenhavn's Universitets Aarsskrift 1920, *Annales de Chimie*, 9^e série, t. XV, p. 109 (1921); BILMANN et LUND, *Annales de Chimie*, 9^e série, t. XVI, p. 321 (1921).

pouvoir, en mesurant les potentiels des électrodes à alloxanthines à des électrodes à hydrogène, déterminer les potentiels d'hydrogénation des alloxanthines. Des expériences exécutées avec l'alloxanthine elle-même et avec la tétraméthylalloxanthine ont vérifié cette supposition.

La question de la constitution des alloxanthines constitue un problème spécial, que nous n'envisagerons pas dans le présent mémoire. Dans l'étude qui suit nous nous contenterons d'envisager les constituants de l'alloxanthine : Biilmann et Bentzon (¹) ont, en effet, démontré que l'alloxanthine en solution aqueuse est fortement dissociée en acide dialurique et alloxane. Dans une solution aqueuse d'alloxanthine saturée à 25°, 78 o/o de l'alloxanthine est dissociée (ou hydrolysée) en ses constituants. Or, pour nos considérations nous regarderons comme corps actifs :



quand il s'agit de l'alloxanthine elle-même, et



quand c'est la tétraméthylalloxanthine, qui est l'objet des mesures.

Pour nos essais nous avons employé le vase électrode, qui est représenté dans la figure 1 et dont la capacité est d'environ 80 cm³.

(¹) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, t. LI, p. 522 (1918).

Une quantité convenable d'alloxanthine (environ 1 g.) est lavée avec l'acide à employer comme électrolyte dans nos opérations. Ce lavage a pour but d'enlever aux cristaux d'alloxanthine la couche superficielle qui est oxydée. On

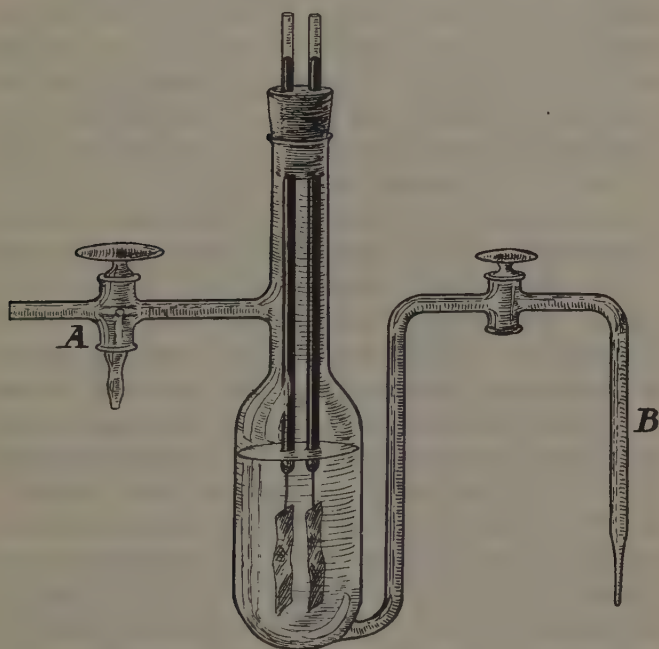


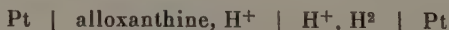
Fig. 1.

verse l'alloxanthine dans le vase électrode et on l'arrose avec 50 cm³ d'acide environ. Le col du vase est muni d'un bouchon traversé par un tube en verre descendant jusqu'au fond du vase, lequel est placé dans un thermostat à eau. Le tube B est entouré d'une éprouvette pour éviter le contact avec l'eau du thermostat. On brasse le mélange d'alloxanthine et d'acide pendant une heure à l'aide d'un courant d'anhydride carbonique arrivant par le tube descendant au fond du vase (ce

tube n'est pas représenté dans la figure). L'anhydride carbonique s'échappe du vase par le robinet A. On arrête le courant d'anhydride carbonique pendant quelques minutes, l'alloxanthine se dépose, et la solution d'alloxanthine dans l'acide est enlevée par le tube B à l'aide d'une pression d'anhydride carbonique appliquée en A. L'alloxanthine, à l'inverse de ses deux constituants, étant très peu soluble dans l'eau et les acides dilués, cette opération réalise une purification de l'alloxanthine dans le vase électrode lui-même, en même temps qu'elle évite l'action ultérieure de l'oxygène de l'air atmosphérique.

Le vase est de nouveau chargé d'acide dilué, privé d'oxygène dissous par un courant d'anhydride carbonique, lui-même lavé dans une portion du même acide, ce qui permet d'éviter la concentration par évaporation de la solution d'acide soumise aux essais. Le bouchon et le tube en verre sont ensuite remplacés par un bouchon muni de deux électrodes en platine *poli*, de 7 mm. de largeur sur 30 mm. de longueur (voir la figure). Enfin on forme une pile, constituée par cette électrode à alloxanthine et par l'électrode usuelle à hydrogène, la même solution d'acide étant employée dans les deux récipients, afin que la concentration des ions hydrogène soit la même dans les deux électrodes. De plus, l'électrolyte intercalé entre les deux électrodes était également constitué par la même solution d'acide que celui des électrodes; par suite, la pile ainsi construite n'a pas de potentiel de diffusion.

Nous avons d'abord examiné la pile



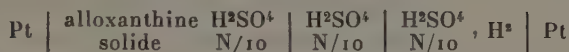
dans laquelle la réaction électromotrice sera la réaction réversible : une molécule d'alloxane + $\text{H}^2 \rightleftharpoons$ une molécule d'acide dialurique + H^2O .

Or, le dissolvant étant de l'eau, l'équilibre sera déterminé par l'équation :

$$[H^+] = K \cdot \frac{[\text{acide dialurique}]}{[\text{alloxane}]}$$

de sorte qu'ici, comme dans le cas des quinhydrone⁽¹⁾, la concentration d'hydrogène dans l'électrode sera indépendante de la concentration des ions hydrogène, pourvu que celle-ci soit faible. De plus, la concentration d'hydrogène dans l'électrode à alloxanthine sera indépendante de la concentration d'alloxanthine, car partant d'alloxanthine *pure*, nous obtiendrons une solution, dans laquelle les concentrations en acide dialurique et alloxane seront équimoléculaires.

Nous avons mesuré le voltage de la pile



A 18° et sous une pression d'hydrogène humide de 771 mm. Hg on a trouvé un potentiel égal à 0,3675 volt, l'électrode à alloxanthine étant positive par rapport à l'électrode à hydrogène : rapporté à l'hydrogène sec et à une pression de 760 mm. Hg, le potentiel est égal à

$$\pi_{18^\circ} = 0,3696 \text{ volt } (^2).$$

Les potentiels des deux électrodes de platine dans la solution d'alloxanthine ne s'écartèrent pas de plus de 0,0001 volt.

Dans une autre série de mesures, la pile fut installée dans un thermostat à eau, dont la température était de 25°. Peu de temps après le potentiel mesuré était de 0,3662 volt, et deux

(1) BILMANN, *Annales de chimie*, 9^e série, t. XV, 111 (1921).

(2) La correction se fait en additionnant au potentiel mesuré un potentiel $\Delta\pi$ exprimé par la formule

$$\Delta\pi = 0,0000992 \cdot T \cdot \log. \frac{760}{B - P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

où T est la température absolue et $P_{\text{H}_2\text{O}}$ représente la tension en mm. Hg de la vapeur d'eau à la température T,

heures et demie plus tard la pile présentait encore exactement le même voltage. La pression d'hydrogène humide était 771 mm. Pour l'hydrogène sec à 760 mm. on aura donc :

$$0,3664 \text{ volt.}$$

L'expérience fut répétée, mais en employant comme électrolyte dans la pile une solution d'acide sulfurique N/50. A 18° et sous une pression d'hydrogène humide de 769 mm. le potentiel mesuré était de 0,3699 volt, ce qui correspond à 0,3700 volt pour l'hydrogène sec sous une pression de 760 mm., valeur qui ne s'écarte pas de plus de 0,0004 volt de la valeur trouvée pour la solution dont la concentration en acide était 1/10 normal. L'écart ne surpassant pas les limites de l'exactitude des mesures en question, les essais nous montrent que le potentiel est indépendant de la concentration en ions hydrogène. Or, la concentration d'hydrogène en équilibre est constante dans des solutions assez diluées.

Nous pouvons, à l'aide des potentiels trouvés, calculer les pressions d'hydrogène correspondant à ces potentiels ⁽¹⁾. Les calculs nous donnent les pressions suivantes :

$$\begin{array}{l} \text{à } 18^{\circ} 10^{-12,8} \text{ atmosphère} \\ \text{à } 25^{\circ} 10^{-12,4} \quad \quad \quad \text{»} \end{array}$$

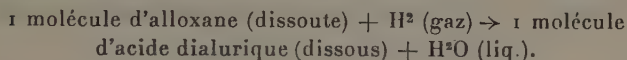
Rappelons que, dans le cas de la quinhydrone, les pressions d'hydrogène calculées à l'aide des potentiels d'hydrogénation sont à 18° $10^{-24,40}$ et à 25° $10^{-23,64}$ atmosphère, or, l'affinité de la quinhydrone pour l'hydrogène est beaucoup plus grande que celle de l'alloxanthine, ce qu'indique aussi une comparaison des potentiels d'hydrogénation, qui sont, pour la quinhydrone, à 18° 0,7044 volt et à 25° 0,6990 volt ⁽²⁾.

Comme nous avons déterminé les potentiels d'hydrogéné-

⁽¹⁾ BIILMANN, *Annales de Chimie*, 9^e série, t. XV, p. 112 (1921).

⁽²⁾ BIILMANN, *Annales de Chimie*, 9^e série, t. XV, pp. 121 et 122.

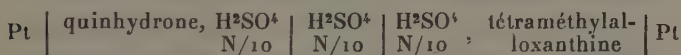
tion à deux températures, les mesures nous permettent de calculer la chaleur d'hydrogénation de l'alloxane ⁽¹⁾, c'est-à-dire la chaleur U de la réaction



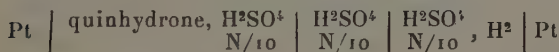
On trouve la valeur

$$U = 23,2 \text{ Cal.}$$

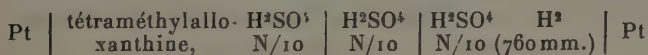
La détermination du potentiel d'hydrogénation de la tétraméthylalloxanthine a été effectuée à l'aide d'une pile formée d'une électrode à tétraméthylalloxanthine tout à fait analogue à l'électrode à alloxanthine décrite ci-dessus, et d'une électrode à quinhydrone. La pile examinée était



Le voltage de la pile à 18° était de 0,3387 volt. Le voltage de la pile



à 18° et sous une pression d'hydrogène sec de 760 mm. est de 0,7044 volt ⁽²⁾, dont on tire pour la pile



le voltage (0,7044 — 0,3387) volt : le potentiel d'hydrogénation de la tétraméthylalloxanthine à 18° est donc :

$$0,3657 \text{ volt.}$$

Pour montrer l'influence de la substitution d'hydrogène par le groupement méthyle nous dressons un tableau contenant les potentiels d'hydrogénation trouvés par Biilmann

⁽¹⁾ Cf. BIILMANN, *l. cit.*, p. 148.

⁽²⁾ Cf. BIILMANN, *l. cit.*, p. 121.

⁽³⁾ Cf. BIILMANN, *l. cit.*, p. 145.

pour des quinhydrone et les potentiels d'hydrogénation des alloxanthines examinées dans les présentes recherches.

Potentiels d'hydrogénation à 18° et sous une pression de H² de 760 mm.

Benzoquinhydrone	0,7044 volt
Toluquinhydrone.	0,6507 »
Xyloquinhydrone.	0,6014 »
Alloxanthine	0,3696 »
Tétraméthylalloxanthine	0,3657 »

On voit que l'influence des substitutions d'hydrogène par des groupements méthyle, sur l'affinité pour l'hydrogène est beaucoup plus grande dans la série des quinhydrone que quand il s'agit des alloxanthines, différence aisément compréhensible, parce que l'hydrogénation d'une quinone est accompagnée d'une transformation du noyau, auquel sont liés les groupements méthyle, tandis que l'hydrogénation d'une alloxane est — selon nos formules — une transformation restreinte à un seul atome de carbone, qui n'est pas lié directement ni aux groupements méthyle, ni aux atomes d'azote portant les groupements méthyle.

Laboratoire de Chimie de l'Université de Copenhague.

RECHERCHES SUR QUELQUES DÉRIVÉS DIPYRIDINÉS DE L'IRIDIUM

Par M. MARCEL DELÉPINE

(27-11-22).

DEUXIÈME PARTIE

III. — ACTION DE LA PYRIDINE SUR L'IRIDO-TÉTACHLORO OXALATE DE POTASSIUM

L'irido-tétrachloro-oxalate de potassium $\text{IrCl}_4(\text{C}^2\text{O}^4)\text{K}^3$ a été préparé d'après les indications de M. Duffour ⁽¹⁾. On a chauffé trois quarts d'heure au bain-marie, 4 g. de ce sel dissous en 20 g. d'eau avec 6 g. de pyridine, dans un petit ballon surmonté d'un tube servant de réfrigérant ; on a ensuite évaporé le tout à sec, ajouté 6 g. d'eau, puis 20 g. d'alcool à 90°, porté à l'ébullition, puis abandonné au refroidissement. Il s'est déposé 2 g. 50 de cristaux lamellaires qu'on a redissous dans un peu moins de deux parties d'eau ; par évaporation lente, on a obtenu de gros cristaux correspondant à la formule $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})\text{Cl}^3(\text{C}^2\text{O}^4)\text{K}^2 + 1,5\text{H}^2\text{O}$. Perte à 100° : 4,77 ; calculé : 4,72. — Le sel sec a fourni les chiffres suivants :

Trouvé o/o : Ir, 35,60 ; Cl, 6,56 ; ClK, 27,41

Calculé o/o : Ir, 35,44 ; Cl, 6,51 ; ClK, 27,37

L'irido-pyridino-trichloro-oxalate dipotassique se présente en beaux cristaux orangés, couleur de bichromate, aplatis,

(1) A. DUFFOUR. *An. Ch. et Phys.* [8], t. XXX, p. 190 ; 1913.

de contour hexagonal. M. Duffour qui a bien voulu les examiner les a trouvés orthorhombiques. Ce sel pourrait, naturellement, devenir le point de départ de nouvelles substitutions ; on remarquera, d'ailleurs, qu'il peut se présenter sous les deux formes isomériques suivantes : $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_4\text{Cl}_{2.3.6}(\text{C}^2\text{O}^4)_{4.5}\text{K}^2$ et $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_4\text{Cl}_{2.3.4}(\text{C}^2\text{O}^4)_{5.6}\text{K}^2$, dont on se figure aisément les configurations.

IV. — ISOMÉRIE DES DICHLORO-DIOXALATES

On a expliqué plus haut pourquoi il était nécessaire de connaître la structure de l'irido-dichloro-dioxalate de potassium de MM. Vèzes et Duffour, deux configurations étant possibles. Comme j'ai dédoublé ce sel en isomères optiquement actifs, c'est qu'il possède la configuration dichloro-*cis*. Était-il possible d'avoir l'isomère *trans* ?

Une préparation d'irido-trioxalate (par action d'oxalate de potassium sur l'irido-hexachlorure) me l'a d'abord procuré fortuitement : le chauffage ayant été insuffisamment prolongé, il était resté de l'irido-dichloro-dioxalate *cis* non transformé et, à côté de lui, des aiguilles rouges faciles à déshydrater, auxquelles l'analyse a assigné la composition $\text{Ir}(\text{Cl}^2)(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}^3 + 4\text{H}^2\text{O}$:

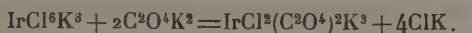
Trouvé o/o : H^2O , 11,50. — Ir, 34,66 ; Cl, 12,74 ; K, 21,40 sur sel sec.

Calculé o/o : H^2O , 11,44. — Ir, 34,64 ; Cl, 12,74 ; K, 21,05.

Ce point acquis, il s'agissait de reproduire plus régulièrement ce corps. Un grand nombre d'expériences ont montré : 1° qu'il se formait toujours dans la préparation de l'irido-dichloro-dioxalate de MM. Vèzes et Duffour, par double décomposition entre l'irido-hexachlorure et deux molécules d'oxalate ; 2° qu'il pouvait s'obtenir par transposition intramoléculaire de l'isomère *cis*.

1^o *Réaction entre l'irido-hexachlorure et l'oxalate.*

D'après M. Vèzes, si l'on verse deux molécules d'oxalate neutre de potassium dans une solution maintenue bouillante d'une molécule d'irido-hexachlorure tripotassique, la liqueur d'abord brun verdâtre prend en moins d'un quart d'heure une teinte rouge-grenat, due à la formation d'irido-dichloro-dioxalate tripotassique :



La liqueur grenat, concentrée à chaud, abandonne par refroidissement, d'abord d'abondants cristaux de chlorure de potassium, puis un dépôt microcristallin du nouveau sel qu'on purifie par recristallisation (1).

Si l'on répète cette préparation, en s'en tenant à un quart d'heure d'ébullition, on ne récolte que de petites proportions de cristaux rouges ; même après une heure, la réaction est loin du rendement théorique ; il se produit toujours des sels amorphes qui restent en dernier lieu avec le chlorure de potassium. En ménageant les concentrations successives, on trouve alors constamment, mélangées au sel cis et au chlorure de potassium, des aiguilles ou des prismes aplatis de sel trans qu'on peut extraire à la pince. Le rendement en sel trans n'est que de quelques centièmes ; on conçoit que sa présence ait échappé à MM. Vèzes et Duffour.

Il y a un très grand avantage, comme je l'ai mentionné, à effectuer la réaction à une température supérieure à 100° ; 10 minutes à 130° suffisent ; naturellement, on peut partir de l'irido-hexachlorure en ayant la précaution d'employer une demi-molécule d'oxalate de plus pour la réduction en irido-chlorure.

En opérant comme cela est indiqué plus loin, on obtient de 55 à 60 o/o de sel cis, 12 à 15 o/o de sel trans, le reste de

(1) M. VÈZES. *Procès-verbaux de la Soc. des Sc. ph. et nat. de Bordeaux*, 18 juillet 1901 ; vol. 1900-1901, p. 112. — MM VÈZES et DUFFOUR, *Bul. Soc. Chim.*, [4], t. V, p. 869, 1909.

l'iridium étant engagé dans une combinaison amorphe qu'on débarrasse de chlorure de potassium par l'alcool à 80°.

2° *Isomérisation du dichloro-dioxalate cis.*

Le résultat précédent démontre que les deux isomères se trouvent dans les produits de la réaction de l'oxalate sur l'irido-chlorure, mais chacun d'eux se produit-il directement, ou bien est-il engendré par transformation de l'un d'entre eux formé d'abord exclusivement ?

L'expérience établit que la première supposition est la vraie. En effet, si l'on soumet à l'autoclave à 130°, pendant 10 minutes, une solution de dichloro-dioxalate cis en 5 parties d'eau, on retrouve à peu près intégralement ce sel inaltéré. Le sel trans des préparations précédentes n'a donc pu procéder du sel cis supposé formé seul d'abord. On peut arguer que les deux systèmes ne sont pas exactement comparables, en ce sens que, dans la préparation à partir du chlorosel, il se forme 4ClK qui restent en solution. Si l'on ajoute ce chlorure au système, on récolte plus rapidement le dichloro-dioxalate cis, par suite de la diminution de solubilité qu'exerce la présence du chlorure ; toutefois, on a pu dans une semblable expérience récolter quelques aiguilles de sel trans, ce qui démontre que, sans provoquer la production du sel trans au degré observé dans la préparation directe, le chlorure en facilite l'extraction.

A titre d'indication, 9 g. 69 de IrCl_6K_2 (0,02 mol.) et 9,20 d'oxalate (0,05 m.) ont fourni 6 g. 06 de sel cis, 1 g. 48 de sel trans et 1 g. 75 de sel amorphe ; 11 g. 506 de $\text{IrCl}_2(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}^3$ cis (0,02 m.) chauffés sans chlorure ont fourni 11 gr. 45 de sel cis récupéré, tandis qu'avec 5 g. 97 de chlorure (0,08 m.), ils ont redonné 10 g. 29 de sel cis et quelques centigrammes de sel trans ; toujours en 10 minutes à 130°.

Ces expériences ont orienté nettement les conditions de la transformation ; il était évident qu'un chauffage de 10 minutes était insuffisant. J'ai donc chauffé du sel cis à 130° pen-

dant des temps variables, de 1/2 heure à 2 heures, en présence de quantités également variables de chlorure et d'eau.

Les résultats généraux ont été qu'en 1/2 heure sans chlorure, on forme beaucoup de substance amorphe, alors qu'en ajoutant 2 g. de chlorure (toujours pour 11,50 de sel cis), on peut séparer 0 g. 24 de sel trans et récupérer 9 g. 2 de sel cis ; en une heure, on arrive à 2 g. de sel trans avec récupération de 8 g. 4 de sel cis, le chauffage étant fait en présence de 50 g. d'eau. Si l'on dilue ou si l'on diminue la dose de chlorure, on forme davantage de sel amorphe, sans augmenter la proportion de sel trans ; si enfin on ne chauffe qu'à 100°, par exemple pendant 6 heures, on a des rendements également inférieurs.

De ces deux séries d'études, on déduit finalement la marche suivante pour se procurer le dichloro-dioxalate trans à partir de l'iridi-hexachlorure IrCl_6K^2 considéré comme la matière première :

Placer 48 g. 4 de IrCl_6K^2 (0,1 m.) dans une grande capsule avec 250 g. d'eau ; porter presque à l'ébullition ; ajouter peu à peu, en une demi-heure, 9 g. 2 d'oxalate $\text{C}^2\text{O}^4\text{K}^2$, H_2O (0,05 m.) ; quand l'effervescence aura cessé, ajouter encore 36 g. 8 d'oxalate (0,2 m.). La dissolution est alors transvasée dans une fiole ou un ballon et chauffée 10 minutes à l'autoclave à 130°. La solution rouge obtenue est concentrée au poids de 200 g., elle dépose par refroidissement 25 à 28 g. de sel cis qu'il sera loisible d'isomériser par la suite. En concentrant doucement les eaux-mères, on fait cristalliser un mélange de chlorure de potassium, de sel cis et de sel trans qu'on sépare à la pince. On reconnaît le dernier à sa forme en aiguilles ou en prismes aplatis très brillants ; d'ailleurs, si l'on doute de la nature d'un cristal, il suffit de l'exposer à une température peu élevée ; le sel trans devient opaque en s'effleurissant. On poursuit méthodiquement les cristallisations des eaux-mères et les recristallisations des sels déjà séparés mécaniquement pour en obtenir les consti-

tuants, soit simultanément, soit alternativement. Le sel trans et le chlorure de potassium se dissolvant plus vite que le sel cis, cette propriété peut être mise à profit. J'ai pu récolter jusqu'à 5 g. 5 de sel trans, soit 11,5 0/0 du IrCl_6K^2 , mais il ne faut guère compter sur plus de 10 à 11 0/0, à moins de passer un temps considérable aux recristallisations. Les eaux-mères finales refusent de cristalliser ; elles contiennent le sel amorphe souillé de chlorure de potassium ; on en extrait le chlorure de potassium en les traitant par 4 fois leur volume d'alcool à 95° ; il se sépare un épais liquide rouge-brun qu'il faut soumettre à plusieurs traitements semblables pour les épuiser de leur chlorure. L'alcool ramené aux environs de 80° dans l'opération, dissout assez de chlorure pour que l'on réussisse, mais il dissout aussi du sel amorphe, de sorte qu'on n'obtient qu'une fraction de celui-ci à l'état pur.

On peut d'ailleurs tirer profit de ces eaux-mères en les transformant en iridotrioxalate par un chauffage de 8 heures à 130° avec un excès d'oxalate de potassium ; la solution jaune obtenue ne contient plus que des produits cristallisés. (On en sépare l'iridotrioxalate par cristallisation et séparation à la main, au besoin).

Pour transformer le sel cis en sel trans, on en dissout 11 g. 50 dans 50 g. d'eau contenant 2 g. de chlorure de potassium et on chauffe une heure à 130°. Le liquide concentré à 25-30 g. dépose 7 à 8 g. de sel cis non transformé ; en procédant alors à des concentrations plus avancées, on obtient généralement encore un peu de sel cis, puis un mélange de sels cis et trans qu'on sépare à la pince. On récolte au moins 1 g. 2 de sel trans ; il m'est arrivé une seule fois d'atteindre 2 g. En définitive, en traitant une deuxième fois le sel cis récupéré, on peut compter, en partant de 48 g. 4 de chloro-iridate de potassium, sur au moins 10 g. de sel trans et il restera encore une quinzaine de grammes de sel cis.

Propriétés. — L'isomère cis a été amplement décrit par MM. Vèzes et Duffour, y compris le point de vue cristallo-

graphique. Il forme difficilement de grands cristaux. L'isomère trans cristallise magnifiquement avec une belle couleur rouge-rubis, soit en grandes aiguilles monocliniques allongées suivant mm , soit en grands prismes tricliniques aplatis suivant h^1 ou g^1 , allongés suivant h^1g^1 (avec g^1h^1 presque droit = $90^\circ 44'$), ainsi que M. Duffour a bien voulu me le communiquer.

Les deux espèces de cristaux ont la même hydratation ; l'analyse a donné, en effet, des résultats qui concordent avec la formule $\text{IrCl}_2(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}^3 + 4\text{H}^2\text{O}$.

		Monoclinique	Triclinique	Calculé	
Perte à 40° . . .		11,52	11,45	11,44	
Sur sel	{	Ir . . .	34,72	33,92	34,64
sec		K . . .	21,07	21,14	21,05
		Cl. . .	13,00	13,00	12,72

Cet hydrate serait donc dimorphe ; il s'agit bien du même composé chimique, car les deux formes précipitent les sels de thallium et d'argent sous des aspects microcristallins identiques (voir plus bas).

Il y avait lieu de supposer que les deux espèces de cristaux prenaient naissance dans des conditions de température voisines de la température ordinaire ; toutefois les circonstances de formation ni de l'une, ni de l'autre n'ayant été notées, j'ai tenté de les reproduire en connaissance de cause. En premier lieu, en dissolvant le sel triclinique dans une quantité juste suffisante d'eau vers 20° et refroidissant à 0° , j'ai récolté des cristaux monocliniques, présentant m , e^1 , g^1 , très nets, de forme beaucoup plus pointue que ceux à $4\text{H}^2\text{O}$. L'analyse y a révélé 13,85 o/o, soit $5\text{H}^2\text{O}$ (calculé 13,90). En second lieu, j'ai vérifié que le sel triclinique recristallisait tel quel jusqu'à 40° , alors que le sel monoclinique à $4\text{H}^2\text{O}$ se transformait en sel triclinique en cristallisant vers 30° . Il est donc probable que la forme monoclinique à $4\text{H}^2\text{O}$ cristallise un peu au-dessus de 40° ; à l'état sec, elle se conserve bien cependant.

Les colorations des isomères sont de tonalités très semblables ; toutefois, l'isomère *cis* colore ses solutions bien plus que le *trans*. D'après des mesures colorimétriques, la coloration du sel *cis* est environ deux fois plus intense que celle du dérivé *trans*. A teinte égale, les spectres d'absorption sont tout à fait pareils. L'absorption commence par les courtes longueurs d'onde et c'est seulement à partir d'une concentration suffisante qu'elle commence vers le rouge extrême. Finalement les deux bandes se rejoignent vers le rouge orangé.

Le dichloro-dioxalate *trans* précipite, comme son isomère *cis*, les sels d'argent et de thallium, mais avec quelques modalités différentes. Une solution de sel *trans* à 1/20 précipite immédiatement par l'azotate d'argent dilué N/40 en fines aiguilles biréfringentes (solubles dans l'ammoniaque et s'en séparant en lames parallélogrammiques), alors que le précipité de sel *cis* ne cristallise que peu à peu. Une solution de sel *trans* donne avec l'azotate de thallium un précipité rose amorphe, soluble à chaud et se séparant par refroidissement en cristaux parallépipédiques très pointus (d'apparence monoclinique), tandis que le sel *cis* donne tout de suite des aiguilles qui se feutrent en un amas rouge.

L'irido-dichloro-dioxalate de potassium *trans* chauffé en solution avec une molécule d'oxalate de potassium pendant cinq heures à 130° conduit à l'irido-trioxalate ordinaire ; cette réaction est donc accompagnée d'un réarrangement intramoléculaire, qui indique une mobilité relative des groupements oxaliques. On trouve enfin une autre preuve de cette mobilité dans la transformation de l'isomère *trans* en isomère *cis*. En une heure à 130°, une solution de sel *trans* additionné de 1/5 de chlorure de potassium fournit par concentration quelques cristaux de sel *cis* ; après trois heures, la quantité en est très appréciable.

Il y a donc réciprocité entre toutes ces transformations, mais elles sont lentes.

Dédoublement de l'isomère cis en antipodes optiques. —

Ce dédoublement s'effectue par l'intermédiaire des sels de strychnine; le moins soluble correspond au sel de potassium lévogyre, le plus soluble au dextrogyre. C'était l'inverse avec les trioxalates.

Voici les détails du dédoublement :

On dissout 14 g. 50 de sel cis dans 290 g. d'eau chaude et y ajoute une solution de 6 g. 50 de sulfate de strychnine à 5H²O dans 100 g. d'eau chaude; cette quantité de sulfate est le cinquième de la proportion théorique; les solutions mêlées à chaud forment un mélange limpide qui cristallise abondamment par refroidissement. Après 24 heures, on enlève les cristaux: la liqueur filtrée de cette première cristallisation additionnée, tiède, d'un nouveau cinquième de sulfate de strychnine fournit une deuxième cristallisation qu'on essore comme la précédente; on répète les opérations pour les cinq récoltes successives et, après la dernière, on concentre les eaux-mères qui fournissent ainsi une sixième récolte.

Les poids obtenus ont été respectivement de 6 g. 43, 7 g. 70, 7 g. 45, 7 g. 70, 7 g. 30 et 1 g. 89; les deux premières fractions constituaient de petites aiguilles, les troisième et quatrième, surtout des lamelles, la cinquième et la sixième, un mélange d'aiguilles et de lamelles brillantes.

On aurait pu faire recristalliser chacune de ces portions pour les purifier, mais elles sont relativement peu solubles et il a paru aussi simple de les transformer en sels de potassium et de purifier ces derniers. A cet effet, les récoltes 1 et 2 d'un côté, 3 et 4 de l'autre, ont été broyées avec la quantité calculée de potasse demi-normale, ce qui en a séparé la strychnine; on a essoré avec soin et lavé avec le moins d'eau possible; puis les filtrats ont été évaporés dans le vide sur l'acide sulfurique (on peut aussi précipiter le dichloro-dioxalate par l'alcool à 96° et le redissoudre dans la quantité minima d'eau possible, puis évaporer dans le vide).

Les solutions déposent ordinairement de premiers cristaux assez petits qui sont du racémique, puis de beaucoup plus gros qui sont les sels actifs. Ceux des récoltes 1 et 2 sont lévogyres, ceux des récoltes 3 et 4 sont dextrogyres.

M. Duffour qui a bien voulu les examiner a trouvé les cristaux droits et gauches identiques, sans hémiedrie apparente ; ce sont des prismes orthorhombiques à facettes nombreuses. Ils sont plus solubles que le racémique ; ils en diffèrent encore par leur état d'hydratation : tandis que le racémique ne contient qu'une molécule d'eau qui s'échappe très difficilement sous l'influence de la chaleur (MM. Vèzes et Duffour) et qui reste même intacte à 100°, les composants actifs en contiennent *trois* qui partent aisément à 100°.

L'analyse n'a été effectuée que sur le sel dextrogyre.

Perte en eau à 100°. Trouvé : 8,92 o/o ; calculé : 8,84.

Sur sel { Trouvé o/o : Ir, 35,22 ; K, 21,38 ; Cl, 12,87

sec { Calculé o/o : Ir, 34,64 ; K, 21,05 ; Cl, 12,74

Le pouvoir rotatoire est peu élevé ; je n'ai pu le déterminer qu'en lumière jaune, faute d'appareils. De plus, le sel étant très coloré, on ne peut guère faire les observations que sous 1 dm. pour des solutions à 1/50 environ, de sorte que la précision n'est pas très grande.

Sel gauche :

0 g. 210 ; $l = 1$ dm. ; $v = 10c$. ; $\rho_D = -30'$; $[\alpha]_D = -23^{\circ}8$

Sel droit :

0 g. 216 id. id. $\rho_D = +27'$; $[\alpha]_D = +20^{\circ}8$

Ces solutions faites en juin 1919, ont été examinées de nouveau en juin 1922 ; le sel gauche avait conservé son activité optique, le sel droit avait diminué sensiblement (+ 20' environ). Il faut en conclure, non pas que les deux antipodes ont une stabilité inégale, mais que l'un d'eux a dû être souillé ou par une impureté initiale, ou par une impureté du flacon dans lequel sa solution a été conservée ; si rien n'intervient, le sel dissous ne se racémise pas d'une façon appréciable.

ciable en trois années à la température ordinaire. Il est intéressant de souligner ces faits qui démontrent la grande stabilité de l'édifice à atome d'iridium central, tout au moins à la température ordinaire, car, précisément, les transformations des sels *cis* en *trans* et *vice versa* rappellent qu'à température plus élevée des arrangements nouveaux prennent naissance.

Ces arrangements peuvent se concevoir aisément si l'on admet que les radicaux deviennent mobiles à une de leurs

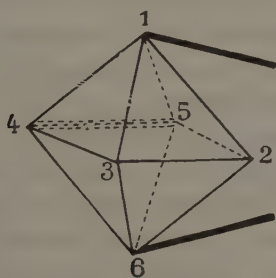


Fig. 1.

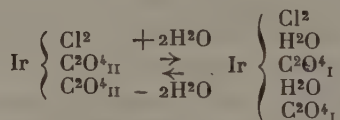
extrémités, pendant que l'autre reste encore attachée, comme je l'ai déjà dit à propos de la racémisation des irido-trioxalates. Si l'on considère l'irido-trioxalate 1.2, 4.5, 3.6 (fig. 2) il pourra devenir momentanément 1 —, 4.5, 6 —, par exemple (fig. 1). Les chaînons 1 et 6 devenus symétriques pourront aussi bien se rabattre respectivement sur 2 et 3 (fig. 2), que sur 3 et 2 (fig. 3), créant ainsi les deux isomères. Si l'on est parti de l'un d'eux, il est évident que le phénomène supposé se répétant proportionnellement au nombre existant de molécules de chaque configuration, finira par créer autant de molécules droites que de gauches, c'est-à-dire par annuler l'activité optique.

Dans le cas des dichloro-dioxalates *cis*, dont il a été question dans la première partie, t. IX, p. 9, il faut, par exemple, que les deux radicaux oxaliques 3.4 et 5.6 de la figure 4 deviennent 4 5 et 3.6 de la figure 5, c'est-à-dire jouent aussi,

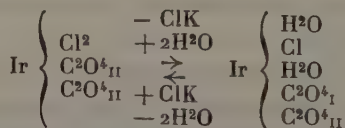
ou bien qu'un atome de chlore permute pendant que l'un des radicaux oxaliques s'ouvre. On voit aisément sur la figure 4 que si cette permutation a lieu par exemple entre le chlore 2 et l'extrémité 5 du radical 5,6 on obtient l'antipode (après l'opération, tourner la figure de 90° autour de 1,6 dans le sens 5-4-3-2; on aura la figure 5). Si cette permutation a lieu entre le chlore 2 et l'extrémité 6 de ce même radical, on tombera non sur l'antipode, mais sur l'isomère trans (fig. 6); il n'y a pas de différence essentielle entre la racémisation et la transformation en inactif par nature, exactement comme pour les transformations de la chimie organique.

Quant à ces ouvertures et fermetures supposées, je me les imagine de la façon suivante: le radical oxalique ne reste attaché que par un bout et ne tient plus qu'une place de coordination; pendant ce temps une molécule d'eau occupe la place devenue libre, pour s'éliminer ensuite lors de la réoccupation de deux places par le radical bivalent.

Il est évident que s'il n'y a qu'un radical oxalique qui entre en jeu, ces alternatives respectent la configuration primitive; il faut qu'il y en ait deux. On a alors :

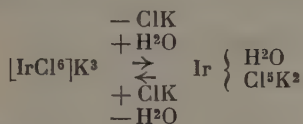


Dans le cas d'une transformation avec permutation du chlore, il faut admettre que du chlorure de potassium se sépare et rentre à l'endroit où se trouvait de l'eau fixée à la suite de l'ouverture d'un C^2O^4 :



La substitution d'un H^2O à ClK n'a rien de nouveau; j'ai

montré que les chloro-iridites se transformaient avec la plus grande facilité en aquo-pentachloro-iridites (¹).



Substance amorphe. — On a indiqué plus haut qu'une substance amorphe se produit toujours, soit dans l'action de

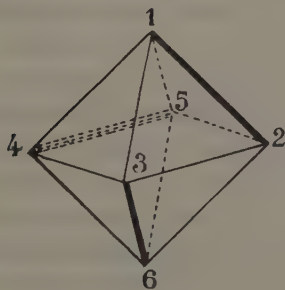


Fig 2.

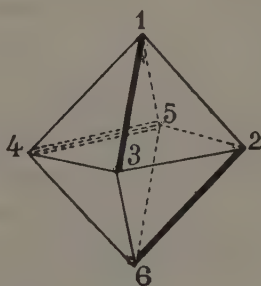


Fig 3.

l'oxalate sur les iridochlorures, soit dans le chauffage prolongé des solutions des dichloro-oxalates. L'analyse de cette substance séchée à 100°, conduit à la formule $\text{Ir}^3\text{Cl}^4(\text{C}^2\text{O}^4)^6\text{K}^7 + 5\text{H}^2\text{O}$, comme le montrent les résultats suivants qui se rapportent : (I) à un échantillon encore un peu souillé de chlorure de potassium, (II) à un échantillon aussi purifié que possible.

(I) Trouvé o/o : Ir, 35,53; K, 17,31; Cl, 9,77

(II) » Ir, 35,90; K, 16,82; Cl, 8,74

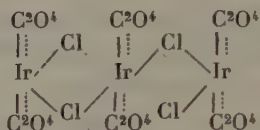
Calculé o/o : Ir, 39,91; K, 16,96; Cl, 8,79

Une semblable combinaison correspond à la soudure de trois molécules d'irido-dichloro dioxalate avec perte de deux molécules de chlorure de potassium :

(¹) M. DELÉPINE, *C. R.*, t. CXLVI, p. 1267; 1908.



et, au point de vue structural, peut se représenter par le schéma :



Un des atomes de chlore de chacune des molécules terminales appartiendrait en même temps à la molécule centrale, causant ainsi l'appauvrissement de deux places de coordinations.

Cette substance amorphe constitue des masses rouge orangé, solubles en toute proportion dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool. En solution neutre, le nitrate d'argent forme un précipité amorphe de couleur chamois clair, soluble dans l'acide nitrique ; en solution acide il n'y a donc pas de précipité, mais, de plus, si l'on ajoute des chlorures, le sel amorphe possède la singulière propriété d'en masquer la précipitation ; il en résulte qu'il est difficile de s'assurer de l'enlèvement complet des chlorures, lors de la purification ; il faut les rechercher dans la solution alcoolique et non dans la masse à purifier. L'acide nitrique oxyde le sel amorphe en le colorant en bleu foncé, tandis qu'il colore en rouge foncé les sels cristallisés cis et trans.

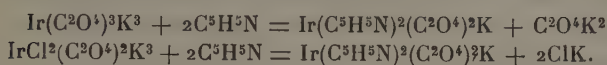
V. — IRIDO-DIPYRIDINO-DIOXALATE DE POTASSIUM



L'étude de cette combinaison importante comportera les subdivisions suivantes : 1° ses préparations, soit avec l'irido-trioxalate, soit avec les irido-dichloro-dioxalates de potassium ; 2° sa transformation en irido-dipyridino-tétrachlorure rouge, soit par l'intermédiaire de l'eau régale, soit par l'acide chlorhydrique.

1° PRÉPARATIONS

Elles reposent sur les réactions suivantes :

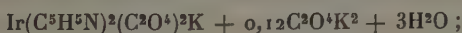


Par le trioxalate. — On chauffe à 130°, en tube ou matras scellé, avec son poids de pyridine, l'irido-trioxalate de potassium dissous en cinq fois son poids d'eau ; après 2 heures, il y a encore de l'irido-trioxalate non transformé ; une durée de 4 heures est convenable. La liqueur conserve sa belle couleur jaune, quoique affaiblie ; on la concentre jusqu'à ce quelle ne pèse que le double du sel employé ; il se dépose des cristaux blanc jaunâtre (0 g. 3 pour 1 g.) qu'on essore et dissout dans l'eau chaude ; par refroidissement il se sépare de belles aiguilles jaunes (0 g. 23) du corps cherché. Le sel contient 2H²O qu'il perd à 100° et récupère à peu près intégralement en 24 heures à la température ordinaire ; son analyse a fourni les chiffres suivants :

Trouvé o/o : H²O, 5,30 ; Ir, 31,73 ; K, 6,69

Calculé o/o : H²O, 5,98 ; Ir, 32,06 ; K, 6,49

Le reste des produits de la transformation se retrouve dans les eaux mères sous forme de masses amorphes jaunes, transparentes, extrêmement solubles dans l'eau ; on en sépare la majeure partie de l'oxalate de potassium par épuisements répétés à l'alcool, mais sans y réussir parfaitement. Un produit aussi purifié que possible, séché à 100°, a donné des résultats qu'on peut représenter par la formule :



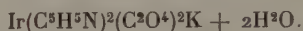
cela représente environ 3 o/o d'oxalate resté dans la masse.

Trouvé o/o : Ir, 30,00 ; K, 7,40

Calculé o/o : Ir, 30,15 ; K, 7,57.

Par le dichloro-dioxalate cis. — Si on chauffe 2 heures à 130°, en tube scellé, avec son poids de pyridine l'irido-

dichloro-dioxalate de potassium cis, la réaction est incomplète; la concentration des liqueurs fait déposer du sel primitif souillé, par suite de réactions secondaires, d'un peu du sel de pyridine correspondant. Quoi qu'il en soit, si on évapore presque à sec et si l'on reprend par de l'alcool à 60°-70°, celui-ci dissout des produits jaunes qui, recristallisés dans l'eau, ont aussi la composition :



Trouvé o/o : H^2O , 5,69 ; Ir, 31,60 ; K, 6,38

Calculé o/o : H^2O , 5,98 ; Ir, 32,06 ; K, 6,49

La partie non dissoute par l'alcool est du sel cis plus ou moins pur, avec du chlorure de potassium.

La transformation n'étant pas complète en 2 heures, on a donc également chauffé 4 heures à 130°. Les rendements ne sont pas meilleurs qu'avec le trioxalate; on a récolté 0 g. 24 de dipyridino-dioxalate cristallisé pour 1 g. de sel cis; il se fait aussi d'abondants produits amorphes jaunes.

Le fait qu'on récolte déjà du dipyridino-dioxalate quand la réaction est encore très incomplète, montre que les deux atomes de chlore se remplacent d'un seul coup.

Par le dichloro-dioxalate trans. — En chauffant pendant 1 heure à 130°, en tube scellé, 2 g. d'irido-dichloro-dioxalate de potassium trans. 2 g. de pyridine et 16 g. d'eau, j'ai obtenu, après concentration, 0 g. 7 de sel jaune cristallisé que ses formes cristallines ont identifié avec l'irido-dipyridino-dioxalate précédent. Le rendement a donc été à la fois plus fort et plus rapide, ce qui cadre bien avec le fait qui ne fut démontré que par la suite que le dérivé dipyridiné procède ici du dérivé dichloré sans transposition moléculaire. En outre, les eaux mères ont fourni un autre produit cristallisé, probablement $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^2(\text{C}^2\text{O}^4)\text{K}$, à côté des mêmes produits amorphes que précédemment.

Propriétés. — L'irido-dipyridino-dioxalate de potassium

se présente en cristaux jaunes de soufre qui affectent deux états d'hydratation différents, dont les aspects bien caractéristiques ont servi très utilement en plusieurs circonstances.

Le sel le plus hydraté est vraisemblablement monoclinique et se présente toujours au microscope sous forme d'octaèdres jaunes, transparents, à contour hexagonal, à face centrale triangulaire qui les fait ressembler à la forme a^1p du rhomboèdre ; mais il semble que l'un des triangles latéraux soit d'une inclinaison différente de celle des deux autres. Sortis de l'eau mère, ces octaèdres s'effleurissent très vite en devenant opaques, blanc jaunâtre mat. La perte d'eau est si rapide qu'il y a incertitude sur leur hydratation ; il y a au moins 6 molécules d'eau totale (perte à 100° : 15,9 o/o sur de gros cristaux ; calculé : 16,0). Par efflorescence à l'air, il reste 2 molécules d'eau qui partent à 100° et correspondent à l'autre hydrate ; ces 2 molécules d'eau sont reprises par exposition ultérieure à l'air, comme avec le sel dihydraté, mais seulement cependant si la déshydratation a été faite en deux temps ; si l'on chauffe le sel octaédrique tout de suite à 100°, le séjour à l'air ordinaire ne lui restitue pas 2 molécules d'eau, vraisemblablement parce que la déshydratation portant sur toute l'eau d'un seul coup, il ne reste pas de germes du sel à $2H^2O$.

Le sel à 2 molécules d'eau s'obtient le plus souvent dans des solutions concentrées que l'on met à refroidir, de telle sorte qu'elles soient encore chaudes au début de la cristallisation ; les premiers cristaux ainsi déposés sont naturellement moins hydratés que s'ils se déposaient à froid et servent de germes par la suite. Ce sel se présente en aiguilles monocliniques remarquables par leur terminaison e^1 , dressée d'avant en arrière, très pointue, qui, sous le microscope, se détache comme un triangle noir à chaque extrémité des aiguilles. Cet aspect est réellement caractéristique.

Comme deux irido-dipyridino-dioxalates sont théorique-

ment possibles, il était important de s'assurer que les deux espèces de cristaux étaient bien des hydrates d'un même sel. On peut le vérifier au microscope. Si on laisse évaporer une goutte de solution saturée de l'un ou l'autre sel sur la lame porte-objet, on observe presque toujours d'abord des octaèdres, mais si on a frotté préalablement la lame avec un cristal en aiguilles, il ne se forme que des aiguilles avec leur extrémité triangulaire ombrée.

Essai de dédoublement. — La formule $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{K}$ correspondant à deux isomères dont l'un doit être dissymétrique et dédoublable, le sel cristallisé précédent a été transformé en sel de strychnine. Pour cela, on l'a dissous (3 g.) dans 10 fois son poids d'eau (30 g.) et on y a ajouté les $\frac{2}{5}$ du poids de sulfate de strychnine nécessaire pour une double décomposition complète (soit 0 g. 86 en 15 g. d'eau), en chauffant juste assez pour avoir une solution claire. Par refroidissement prolongé, il s'est séparé un sel jaune clair (1 g. 65); dans les eaux mères, l'addition du troisième cinquième de sulfate de strychnine a fourni une deuxième cristallisation (0 g. 95) et enfin, l'addition des deux derniers cinquièmes, une troisième récolte 1 g. 50.

Les cristaux de la première et de la troisième récolte ont montré sensiblement le même pouvoir rotatoire spécifique (— 8°); décomposés par la quantité théorique de potasse, les uns et les autres ont conduit à des solutions parfaitement inactives, bien qu'examinées sous 2 dm, et contenant environ 0 g. 80 de sel potassique en 20 cm³. De plus, les deux sels potassiques récupérés ont cristallisé sous la même forme d'octaèdres que le sel primitif et ces octaèdres ont pu être transformés en ces aiguilles si caractéristiques mentionnées plus haut.

On en conclut que l'irido-dipyridino-dioxalate de potassium n'est pas dédoublable, tout au moins par la strychnine.

et en tenant cette conclusion pour valable, qu'il représente le dérivé dipyridiné trans.

Quant au sel de strychnine, il répond bien à la formule $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_2(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{H}, \text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^2$; dans le sel séché à 100° , on a trouvé 22,06 o/o d'iridium alors que la formule exige 22,39. C'est un sel jaune cristallisant bien, en aiguilles peu solubles à froid dans l'eau, plus solubles à chaud.

Les parties amorphes traitées par le sulfate de strychnine fournissent un précipité jaune, amorphe, semi-fluide, soluble dans l'alcool d'où l'éther le sépare, mais sans trace de cristallisation. Devant ce résultat peu encourageant, il n'a pas été exécuté d'autres recherches.

2° TRANSFORMATION DE L'IRIDO-DIPYRIDINO-DIOXALATE EN IRIDO-DIPYRIDINO-TÉTACHLORURE ROUGE

1° *Traitement par l'eau régale.* — On traite le dipyridino-dioxalate par un excès d'eau régale au bain-marie, puis on évapore à sec. Dans ces conditions, l'acide oxalique est déplacé, brûlé et remplacé par du chlore; l'irido-dipyridino-tétrachlorure est lui-même transformé en chlorure d'iridium dipyridiné. La masse violacée obtenue a été épuisée à l'eau pour enlever le nitrate et le chlorure de potassium; le résidu ayant été ensuite mis au contact de l'ammoniaque au demi s'est transformé en un sel rouge peu soluble qui a été décomposé par le chlorhydrate de pyridine, dans les conditions relatées plus haut à propos de l'action de l'ammoniaque sur le tétrachlorure issu des sels rouges (1). On a ainsi récolté un sel rouge de pyridine bien cristallisé; deux expériences ont été faites.

Trouvé o/o : Ir, 33,95; Cl, 23,84 (I); Ir, 33,54; Cl, 23,40 (II)
Calculé o/o : Ir, 33,69; Cl, 24,74 pour $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_2\text{Cl}^4\text{H}.\text{C}^5\text{H}^5\text{N}$

(1) A ce moment-là, je n'avais pas encore effectué la décomposition plus nette par l'iodure.

Il y a un peu moins de chlore que ne le veut la théorie, probablement à cause de la substitution partielle de NO^2 à Cl , toujours possible quand on emploie de l'eau régale. L'attaque donne d'ailleurs quelques résines insolubles dans l'ammoniaque.

2° *Traitement par l'acide chlorhydrique à 130°.* — L'action de l'acide chlorhydrique est réellement remarquable par la série de dérivés auxquels elle conduit. On obtient, en effet, six substances au moins :

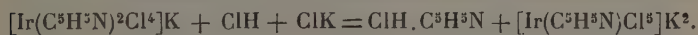
- | | | |
|----------------------|---|--|
| Très peu
solubles | { | A. — Un chloro-oxalate d'iridium aquo-dipyridiné : |
| | | $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{C}^2\text{O}^4)$; |
| | | B. — Un dipyridino-tétrachlorure d'irido-dichloro-diaquo-dipyridine : |
| | | $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4][\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{H}_2\text{O})^2\text{Cl}^2]$. |
| Solubles | { | C. — Un chlorure d'irido-dichloro-diaquo-dipyridine : |
| | | $\text{Cl}[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{H}_2\text{O})^2\text{Cl}^2]$; |
| | | D. — De l'oxalate acide de potassium ; |
| | | E. — Des traces d'irido-pyridino-pentachlorure de potassium : |
| | | $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})\text{Cl}^5]\text{K}^3$; |
| | | F. — Des traces de chlorhydrate de pyridine. |

Voici comment on opère : on chauffe à 130° pendant une heure en tube scellé 1 g. de sel avec 20 cm³ d'acide chlorhydrique au demi, en volume ; on laisse refroidir ; il se produit un précipité cristallisé, contenant A et B, surmonté d'une liqueur jaune orangé contenant C, D, E, F.

La partie solide n'est pas homogène ; elle est formée de cristaux B de couleur orangé rose entremêlés d'aiguilles jaune chamois pâle A, on la sépare en essorant et lavant à l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, puis à l'alcool et à

l'éther ; on en récolte environ 0 g. 60. Les cristaux B peuvent être dissous dans une quantité considérable d'eau bouillante (400 à 500 parties) qui laisse à peu près indemnes les cristaux jaunes A ; les cristaux B se séparent du liquide filtré refroidi.

La liqueur jaune orangé concentrée à un petit volume dépose les cristaux orangé clair C accompagnés de cristaux incolores d'oxalate acide de potassium D qu'on peut séparer à la pince. Les eaux-mères évaporées à sec, reprises par un peu d'eau redonnent encore peu de C et de D, et quelques cristaux jaune-brun E qui ont pu être caractérisés comme étant de l'irido-pyridino-pentachlorure de potassium $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})\text{Cl}^5\text{K}^2$, grâce à leur transformation par l'eau de chlore en dérivé iridique $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})\text{Cl}^5\text{K}$ dont l'acide, mis en liberté par l'acide chlorhydrique, passe dans l'alcool amylique avec une magnifique couleur violette ; on a aussi, par double décomposition du sel iridique avec le chlorure de cæsium, obtenu $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})\text{Cl}^5\text{Cs}$ cristallisant en lames carrées, roses sous le microscope ⁽¹⁾. Il ne se fait que quelques millièmes de dérivé monopyridiné et, partant de chlorhydrate de pyridine ; on a pu toutefois constater nettement que des eaux-mères évaporées la potasse déplaçait de la pyridine reconnaissable à son odeur. Cela démontre que l'acide chlorhydrique au demi, à 130° pendant une heure, n'enlève la pyridine du dérivé dipyridiné que dans une très minime proportion, d'après l'équation :

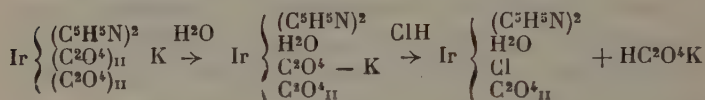


Cela justifie aussi l'hypothèse sous-entendue que, dans toutes les réactions envisagées dans ce travail, la pyridine ne change pas de place ; tout au plus peut-on péniblement l'enlever.

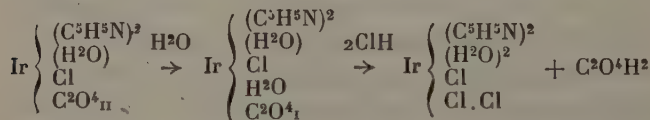
Les corps A, C, B se reliaient bien les uns aux autres ; leur

composition correspond à une substitution progressive du chlore au radical oxalique. On peut se représenter les phénomènes par des hydrolyses successives dans lesquelles le radical C^2O^4 tient momentanément une place de coordination, puis se trouve supplanté par le chlore, tous comptes tenus des valences électro-positives et électro-négatives nécessaires à la saturation du système.

Ainsi le chloro-oxalate aquo-dipyridiné résulterait des transformations suivantes :



Grâce à son insolubilité, le produit neutre $Ir(C^5H^5N)^2(H^2O)Cl(C^2O^4)$, échappe en partie aux transformations ultérieures, mais il peut tout de même être attaqué à son tour pour être transformé en chlorure d'irido-dichloro-diaquo-dipyridine :

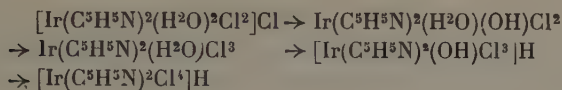


Le deuxième schéma peut se comprendre en considérant que le C^2O^4 est à la fois relié à l'iridium par une valence et à l'octaèdre entier par une autre valence qui serait ionisée si elle n'appartenait pas à un radical bivalent ; des deux radicaux monovalents qui le remplacent, l'un appartient au complexe et l'autre est ionisé, parce que ces deux radicaux sont indépendants (Le même genre d'explications s'applique à la première rangée de schémas).

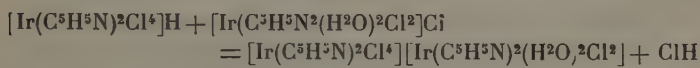
Le chlorure C, par l'action plus poussée de l'acide chlorhydrique, donne enfin l'acide tétrachloré :



On pourrait imaginer les stades successifs :



On ne retrouve qu'une partie du chlorure C parce que l'acide irido-dipyridino-tétrachlorhydrique aussitôt formé s'unit à lui pour engendrer le sel très peu soluble B :



On démontre d'ailleurs très simplement que B et C sont respectivement les chlorures et irido-dipyridino-tétrachlorures d'une même base. L'ammoniaque change le sel B en *sel rouge d'ammonium* et, théoriquement, en base $\text{HO}[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{H}^2\text{O})^2\text{Cl}^2]$, mais cette base perd aussitôt de l'eau et se change en corps neutre hydroxylé $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{H}^2\text{O})(\text{OH})\text{Cl}^2$; ce même corps hydroxylé se forme par dissociation du chlorure C dans l'eau. Enfin, le corps hydroxylé reproduit le chlorure C, si on l'évapore avec de l'acide chlorhydrique, et le sel doublement complexe B, si l'on mêle cette solution chlorhydrique avec un dipyridino-tétrachlorure rouge soluble; il se précipite aussitôt des cristaux caractéristiques du corps B peu soluble.

Action de l'acide chlorhydrique à 100°. — On a supposé dans les transformations précédentes que le chloro-oxalate aquo-dipyridiné A se formait le premier, mais sans en apporter la preuve. On démontre qu'il en est bien ainsi, en ne chauffant qu'à 100°, au bain-marie, une solution d'irido-dipyridino-oxalate de potassium dans l'acide chlorhydrique au demi; après 20 minutes, on commence à apercevoir des aiguilles jaunes dont la quantité augmente peu à peu de sorte qu'après 4 heures on en récolte 60 o/o du sel mis en œuvre.

Ce chloro-oxalate d'iridium aquo-dipyridiné représente un stade bien tranché de l'action de l'acide chlorhydrique, car en le chauffant à son tour avec de l'acide chlorhydrique au demi pendant une demi-heure à 130°, on le dissout à peine; après

1 heure 1/2 cependant, la solution chlorhydrique évaporée laisse de l'acide oxalique et des cristaux de chlorure d'irido-dichloro-diaquo-dipyridine C (il se fait aussi un peu de pyridino-pentachloro-iridite); il faut chauffer trois nouvelles heures à 130° pour voir apparaître les cristaux d'irido-dipyridino-tétrachlorure B.

La réaction s'arrête de nouveau à ce dernier stade à cause de la faible solubilité du complexe B, lui-même très stable, car, chauffé une 1/2 heure avec de l'acide chlorhydrique au demi à 130°, il colore à peine le liquide.

En résumé, l'ordre imaginé pour les réactions successives est bien réel. Il faut seulement noter que lorsqu'on chauffe d'emblée à 130°, l'attaque porte peut-être sur deux molécules oxaliques à la fois, ou tout au moins que les corps du premier stade attaqués avant de s'être précipités, conduisent alors plus aisément aux stades ultérieurs que lorsqu'on les isole préalablement sous forme cristallisée.

Cristaux A ; chloro-oxalate d'iridium aquo-dipyridiné
 $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{C}_2\text{O}_4)$. -- Si l'on a en vue la préparation spéciale de ce corps, il sera préférable d'opérer à 100°, comme on l'a expliqué plus haut. L'analyse n'a été faite que sur un produit préparé à 130° et pouvant de ce fait contenir un peu du sel B; c'est pourquoi elle n'est pas irréprochable; je l'ai jugée suffisante en raison des propriétés du corps.

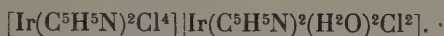
Trouvé o/o : Ir, 37,7 ; Cl, 8,0

Calculé o/o : Ir, 39,2 ; Cl, 7,2

Ce qui a été jugé comme caractéristique, c'est la faible teneur en chlore. Ce chloro-oxalate se présente en fines aiguilles jaune chamois pâle, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, solubles à la longue dans l'ammoniaque aqueuse, solubles rapidement dans la potasse tiède, vraisemblablement par suite d'une transformation en sels d'un acide hydroxylé $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{OH})\text{Cl}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}]$. Dans les deux cas, on peut obtenir de nouveaux dérivés cristallisés, mais

leur étude n'a pas été poursuivie pour le moment, en raison de la difficulté d'obtenir de grandes quantités de la substance génératrice (12-15 o/o du trioxalate initial). On a vu plus haut les réactions du chloro-oxalate avec l'acide chlorhydrique.

Cristaux B. Irido-dipyridino-tétrachlorure d'irido-dichloro-diaquo-dipyridine :



Ces cristaux sont de couleur orangée tirant fortement sur le rose. Au microscope, ils apparaissent en prismes uniobliques primitifs ou à face g^1 accentuée. Ils sont très peu solubles dans l'eau froide, mais on arrive à les dissoudre dans 4 à 500 fois leur poids d'eau bouillante dont ils se séparent en majeure partie lors du refroidissement. L'analyse conduit à la formule $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{H}^2\text{O})\text{Cl}^3 + \text{H}^2\text{O}$.

Trouvé o/o : Ir, 38,86 ; Cl, 20,69

Calculé o/o : Ir, 39,12 ; Cl, 21,55

Cette formule correspond à un complexe neutre, mais elle est incompatible avec les propriétés du corps envisagé ; en effet, traité par l'ammoniaque, celui-ci fournit aussitôt une liqueur rose et une poudre cristalline jaune pâle. La solution rose évaporée conduit au sel rouge d'ammonium dipyridiné $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]\text{NH}^4 + \text{H}^2\text{O}$ (ne perdant pas d'eau à 100°).

Trouvé o/o : Ir, 35,98 ; Cl, 26,45

Calculé o/o : Ir, 36,49 ; Cl, 26,80

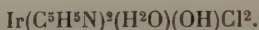
J'ai vérifié que ce sel avait bien les autres propriétés des dipyridino-tétrachlorures rouges, ce qui établit les relations de constitution du dipyridino-dioxalate avec les sels rouges dipyridinés.

La poudre cristalline jaune est soluble dans l'acide chlorhydrique ; elle a été analysée après dissolution dans cet acide et reprécipitation par l'ammoniaque (rendement 45 o/o par rapport aux cristaux B) ; elle forme alors de petites

aiguilles jaune pâle bien nettes. Après dessiccation à 100°, l'analyse correspond non à l'hydrate de base :



mais à l'anhydride neutre :



Trouvé o/o : Ir, 42,03 ; Cl, 15,96

Calculé o/o : Ir, 42,24 ; Cl, 15,51 pour l'anhydride

Ir, 40,64 ; Cl, 14,92 pour l'hydrate

Les faits sont exactement du même ordre qu'avec les combinaisons correspondantes du chrome étudiées par Pfeiffer (1). Cet auteur, par exemple, a décrit un chlorure $\text{Cl}[\text{Cr}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{H}^2\text{O})^2\text{Cl}^2]$ que l'eau hydrolyse immédiatement avec séparation de $\text{Cr}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{H}^2\text{O})(\text{OH})\text{Cl}^2$ vert pâle, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique avec régénération du chlorure diaquo-dipyridiné de couleur verte.

L'iridium de la base irideuse hydroxylée devrait pouvoir passer à l'état quadrivalent ; en fait, traitée par l'eau de chlore, cette base donne une solution bleue, contenant vraisemblablement $\text{Cl}[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{H}^2\text{O})(\text{OH})(\text{Cl}^2)]$; cette solution est instable.

Quand on décompose le corps B par l'ammoniaque et concentre la solution, il dépose avant le sel rouge d'ammonium, de petites quantités de cristaux roses fort peu solubles qui sont le dipyridino-tétrachlorure de quelque autre base que la dipyridino-diaquo-dichlorée, car l'ammoniaque ne les décompose pas ; mais le chlorhydrate de pyridine fait avec eux une double décomposition qui donne naissance au sel rouge de pyridine caractéristique. Ces cristaux peu solubles ne représentant guère que 4 o/o du sel B, on conçoit que leur étude n'ait pas été poussée plus avant.

(1) P. PFEIFFER. *D. ch. G.*, t. XXXIX, p. 1884, 1906.

Cristaux C. Chlorure d'irido-dichloro-diaquo-dipyridine : $\text{Cl}[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2(\text{H}^2\text{O})^2\text{Cl}^2]$. — Ces cristaux orangés ne se séparent qu'en milieu chlorhydrique concentré ; jetés dans l'eau, ils s'y dissocient aussitôt en petits cristaux jaunes que les acides suffisamment concentrés dissolvent et qui ne sont autres que le corps neutre hydroxylé ; on peut, en effet, reproduire les cristaux C en dissolvant ces cristaux jaunes dans l'acide chlorhydrique et concentrant convenablement. Le tiers du chlore fait la double décomposition avec le nitrate d'argent.

Trouvé o/o : Ir, 38,72 ; Cl, 21,91 ; Cl', 7,27

Calculé o/o : Ir, 39,12 ; Cl, 21,55 ; Cl', 7,18

On a vu plus haut les réactions de ce chlorure soit avec l'acide chlorhydrique, soit avec les sels rouges. On peut naturellement le faire réagir avec les sels orangés et obtenir des cristaux isomères de B. L'ammoniaque, après 50 heures à 100°, finit par dissoudre l'hydroxo dérivé séparé d'abord, en donnant naissance à un sel incolore qui n'a pas été étudié autrement.

Action de HCl sur les produits amorphes. — D'après leur analyse, les produits amorphes représentent aussi un irido-dipyridino-dioxalate ; si l'isomère cristallisé correspond aux sels rouges, cet isomère amorphe doit correspondre aux sels orangés. En fait, en chauffant ces produits pendant 2 heures à 130° avec 20 fois leur poids d'acide chlorhydrique au demi, on obtient à côté d'un peu d'un produit insoluble gris jaunâtre, une solution jaune dont l'évaporation laisse une masse orangée. Celle-ci, reprise par l'alcool aqueux, donne de beaux cristaux du sel de potassium orangé $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]\text{K} + \text{H}^2\text{O}$. Ces cristaux ont perdu, à 100°, 3,40 o/o d'eau (théorie 3,27) et une fois desséchés ont fourni l'analyse suivante :

Trouvé o/o : Ir, 36,14 ; Cl³, 20,04 ; ClK, 14,19

Calculé o/o : Ir, 36,28 ; Cl³, 19,98 ; ClK, 14,01

La matière insoluble contenait : Ir, 36,13 ; Cl, 20,29, chiffres très voisins de $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^3\text{Cl}^3$ qui demande : Ir, 35,98 ; Cl, 19,82. Il est possible que ce soit un dipyridino-tétrachlorure d'une base plus pyridinée.

VI. — DÉRIVÉS TRIPYRIDINÉS

On a vu qu'il fallait une heure pour transformer l'irido-pyridino-pentachlorure en dipyridino-tétrachlorure ; pour introduire une troisième molécule de pyridine, il faut encore un temps plus considérable, aussi bien avec les sels rouges qu'avec les sels orangés.

Action de la pyridine sur les sels orangés ou cis. — En chauffant au bain-marie à reflux 2 g. 75 de sel potassique orangé en 50 g. d'eau avec 6 cm³ de pyridine, on observe seulement après 6 heures un commencement de dépôt de cristaux jaunes bien nets, solubles dans le chloroforme. En continuant le chauffage une trentaine d'heures, la séparation devient notable ; les cristaux formés correspondent bien à la formule $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^3\text{Cl}^5$.

Trouvé o/o : Ir, 36,04 ; Cl, 19,94

Calculé o/o : Ir, 35,98 ; Cl, 19,82

En continuant encore 20 heures le chauffage du liquide décanté, on constate nettement qu'à côté de nouveaux cristaux de la même substance soluble dans le chloroforme, il s'en fait une autre également cristallisée, peu ou pas soluble dans ce véhicule, qu'on a d'ailleurs retrouvée dans les préparations faites à 130°.

En chauffant à 130°, en tube scellé, il suffit de 4 heures ; on obtient 78-79 o/o de substances insolubles, alors qu'une réaction intégrale suivant l'équation :



pourrait fournir 97,5 o/o de dérivé tripyridiné. L'épuisement

de la matière insoluble par le chloroforme bouillant laisse un dixième au plus de la substance très peu soluble qui est également un trichlorure d'iridium tripyridiné.

Trouvé o/o : Ir, 35,94 ; Cl, 20,21.

On a vu dans les généralités, l'interprétation qui a été donnée de ces faits ; le dérivé tripyridiné le plus soluble étant tripyridiné en 1.2.6, l'autre l'est en 1.2.3.

Trichlorure d'iridium tripyridiné 1.2.6. — Ce corps est en beaux cristaux jaunes solubles dans 42 p. de chloroforme à 21°, plus solubles à chaud, un peu solubles dans l'acétone, l'alcool absolu chaud, mais pas dans le benzène, ni dans l'éther. Dans le chloroforme non seulement il se dissout, mais encore il se combine ; les cristaux que l'on sépare de ce véhicule contiennent du chloroforme de cristallisation qu'ils perdent par exposition à l'air, en devenant opaques. J'ai trouvé ainsi une perte de 30,4 o/o, alors que la formule $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^3\text{Cl}^3 + 2\text{CHCl}^3$ exige 30,8 o/o. Dans une autre expérience, j'avais ajouté un peu d'alcool avant de laisser concentrer le chloroforme ; j'ai obtenu des cristaux bien formés en prismes orangés coupés rectangulairement qui ne perdirent que 18,36 o/o de leur poids à l'air (puis à l'étuve, ce qui ne changea rien), alors que pour la formule $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^3\text{Cl}^3 + \text{CHCl}^3$ on calcule 18,19 o/o de CHCl^3 .

La solubilité dans le chloroforme ou la combinaison avec ce solvant sont remarquables en ce sens que d'autres corps neutres, tels que les thiosulfocarbonates et les xanthates de cobalt que j'ai décrits antérieurement, présentent ces mêmes propriétés (1). La différence est que dans les sels cobaltiques la valence secondaire et la valence ordinaire appartiennent à un même groupement atomique $\text{RR}'\text{N.CSS}$ — ou bien RO.CS.S — au lieu d'être réparties sur deux groupements

(1) M. DELÉPINE. *Bull. Soc. chim.* [4], t. III, p. 643, 1908. — M. DELÉPINE et L. COMPIN. *Ibid.*, t. XXVII, p. 469, 1920.

indépendants, pyridine et chlore, comme dans ces dérivés irideux.

Trichlorure d'iridium tripyridiné 1.2.3. — Ce produit, très peu soluble dans le chloroforme, formé à côté du précédent, est encore moins soluble dans les autres solvants. On peut toutefois le dissoudre dans l'hydrate de pyridine à 58 o/o bouillant ; il s'en sépare inaltéré par refroidissement, en belles aiguilles jaunes de plusieurs millimètres (contenant 35,83 o/o d'Ir, au lieu de 35,98). On aurait pu imaginer que ce corps était un polymère, tel que $[\text{IrC}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^4]$ $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^4\text{Cl}^2]$, mais comme il n'a pu subir aucune double décomposition, j'ai supposé qu'il était l'isomère 1.2.3 tripyridiné.

Parties solubles. — Les eaux-mères de la préparation à 100° ont fourni après évaporation et après avoir déposé les dérivés tripyridinés encore dissous dans la pyridine, une masse amorphe, mêlée de chlorure de potassium, dont l'alcool absolu a précipité ce dernier sel ; de l'éther ajouté à la solution alcoolique a achevé la précipitation ; à son tour, la solution éthéro-alcoolique évaporée a laissé une masse amorphe jaune difficile à détacher du cristalliseur. Cette masse desséchée à 100° a conduit à des nombres correspondant à la formule $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^4\text{Cl}^2]\text{Cl}$:

Trouvé o/o : Ir, 31,29 ; Cl, 16,74.

Calculé o/o : Ir, 31,33 ; Cl, 17,27

La constitution attribuée à ce sel est telle que le nitrate d'argent aurait dû précipiter le tiers de son chlore ; quand on entreprend ce dosage, le chlorure d'argent forme un précipité laiteux, que je n'ai pu réussir à rassembler convenablement. La substance originelle étant amorphe, je n'ai pas poursuivi davantage son étude qui était d'ailleurs inutile pour le but de ce travail.

Action de la pyridine sur les sels rouges ou trans. — J'ai chauffé le sel rouge de potassium en 10 parties d'eau avec deux fois son poids d'hydrate de pyridine (à 58 o/o) en tube scellé à 130°, pendant 4 heures. Après refroidissement, j'ai obtenu principalement des cristaux lamellaires jaunes solubles dans le chloroforme, dont l'identité avec le trichlorure tripyridiné 1.2.6 déjà obtenu avec les sels orangés ne fait aucun doute. En effet, le chloroforme a abandonné des cristaux à deux molécules de CHCl_3 perdant 30,0, 30,7 o/o de CHCl_3 au lieu de 30,8 o/o et, à leur tour, les cristaux effleuris ont fourni o/o : Ir, 35,93 ; Cl, 20,00, au lieu de Ir, 35,98 ; Cl, 19,82 exigés par la théorie.

Il s'était fait simultanément comme avec les sels cis, un autre produit cristallisé peu soluble dans le chloroforme, de couleur rouge orangé, soluble dans la pyridine aqueuse et cristallisant bien dans ce véhicule, mais bien que sa composition soit très proche de $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^3\text{Cl}_3$, on n'est pas en droit de supposer que c'est un troisième isomère que la théorie ne prévoit pas. Il fait la double décomposition avec le chlorhydrate de pyridine en donnant du sel rouge de pyridine et un chlorure d'une base complexe iridiée à déterminer.

Des essais tentés pour dépasser la substitution tripyridinée avec les sels rouges ont échoué jusqu'ici. Après 25 heures, 1 g. de dérivé tripyridiné 1.2.6 chauffé à 130° avec 10 g. de pyridine et 30 g. d'eau, n'a fourni que des traces de sels solubles ; de même après 6 heures à 150°.

VII — SYNCRISTALLISATION DE $\text{Pt}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}_4$ D'ANDERSON ET DE $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}_4$ DES SELS ORANGÉS. CONCLUSIONS

On sait depuis longtemps qu'il existe deux séries de combinaisons platineuses de composition générale PtM^2X^2 , M désignant l'ammoniaque, la pyridine, etc., et X un groupement ou atome électro-négatif univalent.

Cette isomérisie a été, de la part de Jörgensen, l'objet de

recherches du plus haut intérêt, mais c'est seulement Werner qui l'a expliquée en 1893 ⁽¹⁾. Werner a supposé que dans les combinaisons platineuses en question, le platine possédait quatre places de coordination réparties aux angles d'un carré, de sorte que, par exemple, le chlorure de platoso-semidipyridine obtenu par fixation directe de la pyridine

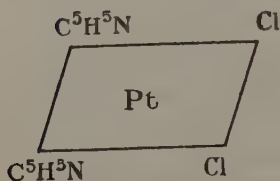


Fig. 4.

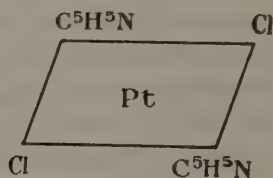


Fig. 5.

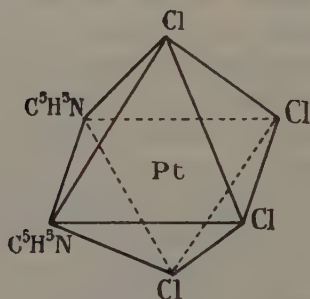


Fig. 6.

sur le chlorure platineux a ses deux molécules de pyridine contiguës ou en cis (fig. 4), tandis que le chlorure de platoso-pyridine, obtenu en chauffant le chlorure de platoso-dipyridine $\text{Pt}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})_4\text{Cl}_2$ pour en chasser deux molécules de pyridine, garde les deux dernières en positions opposées ou trans (fig. 5).

On passe ensuite des sels platineux aux sels platiniques correspondants en fixant deux atomes de chlore, de sorte que l'on constitue un octaèdre tel que celui qui est représenté

⁽¹⁾ A. WERNER. *Zeit. für anorg. Chem.*, t. III, p. 299, 1893.

figure 6. Avec le chlorure de platoso-semidipyridine, on obtiendra le chlorure de formule $\text{Pt}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2\text{Cl}^+$ dont les molécules de pyridine sont en cis. D'après les conclusions précédentes, ce complexe devra donc correspondre au tétrachlorure d'iridium dipyridiné cis issu des sels orangés et, comme les sels de platine et d'iridium sont fréquemment isomorphes, il y a possibilité de syncrystallisation. Dans ce cas particulier, le corps obtenu avec le platine est identique à la substance connue depuis si longtemps sous le nom de chloroplatinate de pyridine modifié d'Anderson ; Jørgensen ⁽¹⁾ a montré, en sens inverse, que la réduction du dit sel d'Anderson reproduisait le chlorure de platoso-semidipyridine.

Dans ses expériences de chloruration, Jørgensen dissolvait du chlorure de platoso-semidipyridine dans une grande quantité d'eau bouillante et y ajoutait un excès de chlore fourni par de l'acide chlorhydrique et du permanganate de potassium ; par refroidissement, il obtenait un précipité jaune clair (qu'il identifia avec le sel d'Anderson formé par ébullition du chloroplatinate de pyridine). On réussit aussi bien en dissolvant le chlorure de platoso-semidipyridine dans l'eau régale et faisant cristalliser dans l'acide azotique le précipité formé. Plus simplement encore, on mêle 1 g. de chlorure à 15 cm³ d'acide azotique froid ; il y a coloration verte, dissolution complète, puis précipitation ; on ajoute 5 cm³ d'acide chlorhydrique et chauffe une demi-heure au bain-marie ; on étend ensuite d'eau pour essorer ; on récolte 0 g.95 d'une poudre jaune nettement cristalline (Trouvé 0/0 : Pt, 38,9 ; calculé : 39,4).

Si au lieu de prendre du chlorure de platoso-semidipyridine seul, on ajoute quelques centièmes d'irido-dipyridino-tétrachlorure de potassium orangé, si on porte le mélange acide à l'ébullition pour tout dissoudre et qu'on laisse refroidir, on n'obtient plus un précipité jaune pur de sel

(1) S. M. JØRGENSEN. *Zeit. anorg. Chem.*, t. XXV, p. 353, 1900.

d'Anderson, mais un dépôt cristallisé plus ou moins teinté de brun, suivant les proportions de sel d'iridium. En examinant la poudre cristalline au microscope, on observe que tous les cristaux sont plus foncés qu'avec le platine seul ; ils ont le dichroïsme du tétrachlorure d'iridium dipyridiné des sels orangés, avec une intensité déjà suffisante pour être perçue dans la lumière naturelle renvoyée par le miroir de l'instrument (de ce fait partiellement polarisée) ; si on les fait traverser par la lumière polarisée d'un nicol, on les voit tous richement colorés, pour la plupart en vert ou en rose. Si on fait la même opération en ajoutant du sel rouge, on voit le complexe platinique séparé en cristaux jaunes non dichroïques, à côté des cristaux opaques et très petits du tétrachlorure d'iridium dipyridiné trans.

Ces faits ne peuvent évidemment recevoir d'interprétation raisonnable qu'en admettant que les combinaisons cristallisées ensemble ont la même structure et partant, que les dérivés orangés ont bien la configuration *cis* du sel d'Anderson auquel ils communiquent leur dichroïsme remarquable. On retrouve bien la conclusion que les recherches sur les combinaisons oxaliques avaient préparée.

Une dernière réflexion s'impose comme conclusion plus générale de ce travail. On n'y a pas rencontré une seule formule que la théorie de l'octaèdre de Werner n'ait permis d'écrire correctement, ce qui n'a pas lieu de surprendre puisqu'il s'agit ici de complexes de l'iridium, qui sont vraisemblablement les plus résistants de tous, les plus robustes, comme dit M. Urbain. Mais de ce que les formules rentrent dans le cadre d'une théorie bien conçue, cela ne veut pas dire que le travail est tout fait.

Au contraire, la lenteur des réactions, très grande le plus souvent, si on la compare à la presque instantanéité des échanges d'ions, oblige à rechercher une température et une durée convenables dont on a vu bien des exemples ; il a été courant que j'aie dû recourir à des températures supérieures

à 100°; du fait de cette lenteur, peuvent prendre naissance divers systèmes de résistance assurément inégale, mais la plupart du temps assez grande pour qu'ils persistent jusqu'à la fin de l'expérience; on rencontre deux, trois et plus de substances dans une seule réaction; il faut les séparer, les comparer, établir leur généalogie les unes par rapport aux autres; des isomères sont possibles; leur nombre peut parfois servir à déterminer la constitution des générateurs, mais, d'un autre côté, des transpositions intramoléculaires se donnent jour, de sorte que les filiations perdent de leur certitude. C'est alors que les phénomènes physiques, si l'on peut dire, viennent en aide. Le dédoublement optique, conséquence remarquable des vues de Werner, devient une épreuve de tout premier ordre; enfin, comme je l'ai montré en dernier lieu, des syncrystallisations peuvent aussi apporter leur concours, en permettant d'utiliser dans une série donnée des relations établies dans une autre.

L'ÉTUDE ANALYTIQUE DE LA VAPORISATION

Par M. DAMIENS

(6-10-1922)

3^e MÉMOIRE

Notre précédente étude sur les dérivés halogénés du tellure, a montré que, pour réaliser l'étude méthodique d'un système chimique, il peut être nécessaire d'adjoindre à l'analyse thermique l'étude analytique de la vaporisation, quand celle-ci est réalisable.

Ann. de Chim., 9^e série, t. XIX (Mars-Avril 1923).

L'analyse thermique permet d'étudier les conditions d'équilibre à l'état solide : elle met en évidence des composés exothermiques stables à cet état, mais d'autre part, la possibilité de réactions endothermiques à l'état liquide ou gazeux entre les corps mis en évidence à l'état solide, liquéfiés ou vaporisés, rend nécessaire une étude complète des vapeurs émises.

Cette étude peut se faire par la technique que nous avons adoptée, applicable surtout au cas des corps qui sont solides à la température ordinaire. Le principe est d'étudier la vaporisation, dans des conditions variées, de mélanges solides de *constitution* connue, ou de mélanges liquides. Si les vapeurs émises sont complexes, on se place dans des conditions telles qu'elles puissent se déposer en se fractionnant, c'est-à-dire en séparant leurs constituants. Nous résumerons cette technique, pour en montrer les différentes conditions d'application, ce qui nous permettra d'avoir une vue d'ensemble sur les résultats qu'elle nous a fournis.

Des masses cristallines, provenant des déterminations thermiques, ayant été fondues et refroidies très lentement avec agitation, donc *de composition et de constitution bien connues*, sont pulvérisées finement au mortier d'agate et tamisées au tamis de soie n° 50 par exemple, de façon que les grains soient de grosseurs comparables. On place dans des tubes fermés à une extrémité un poids donné de chaque produit (2 g. environ), poids à peu près le même pour tous les tubes, on fait le vide et on scelle.

Si les produits sont hygroscopiques, ce qui rend impossible leur pulvérisation, on opère comme nous l'avons fait dans l'étude des chlorures. On les chauffe dans un flacon sec et fermé, vers 100°, si cette température ne doit pas les altérer, et on les introduit très rapidement dans les tubes chauffés eux-mêmes. On les pulvérise dans les tubes par concassage à l'aide d'un agitateur. Tout tamisage est alors impossible.

Il importe, pour que la courbe des vitesses de vaporisation

qui sera déterminée ait un sens, que le vide soit exactement fait dans les tubes. La pression influe considérablement en effet sur cette vitesse. Si les produits sont très hygroscopiques, il y a toujours des traces d'eau fixées. Si l'eau, agissant sur l'un des corps (TeCl_4 par exemple) peut donner un gaz (HCl), la présence de quantités variables de ce gaz crée une pression et influe sur la courbe de vitesse, la rendant sans valeur. On peut en tracer une qui a cependant une signification en poussant à fond une expérience à température élevée. L'influence de la pression s'atténue en effet dans ces conditions.

Les tubes scellés groupés par séries sont placés dans un bloc d'aluminium comme l'indique la figure, et chauffés dans un four électrique préalablement porté à une température bien réglée.

Plusieurs séries d'expériences sont faites à diverses températures, et on peut aussi faire des observations, en fonction de la durée de l'essai. Il est intéressant de pousser au moins l'une des expériences jusqu'à ce que le contenu de l'un des tubes soit volatilisé.

On étudie finalement les résidus et les différents sublimés, comme proportion et composition. On détermine ainsi les courbes de composition moyenne de la vapeur et celles de vitesse moyenne de vaporisation.

La vaporisation peut se réaliser suivant deux modes différents :

1° Quand le four est vertical ou légèrement oblique, les sublimés se recuisent sous l'influence de l'air chaud qui monte du four : si la vapeur renferme un composé endothermique, celui-ci peut être détruit. La composition moyenne reste alors la même, — elle peut correspondre à un composé défini, mais le produit ne renferme que les produits de décomposition de ce dernier.

2° Quand le four est horizontal, le sublimé se dépose dans des parties plus froides que précédemment. S'il y a recuit, ce

n'est que beaucoup plus lentement. En distillant à température élevée et par conséquent rapidement, on peut obtenir le composé endothermique, soit seul, soit partiellement décomposé.

Relativement aux constantes de vaporisation, nous avons pu, dans l'application, observer jusqu'ici la possibilité de 3 cas bien distincts, par l'étude des systèmes $\text{TeI}^4 - \text{Te}$,

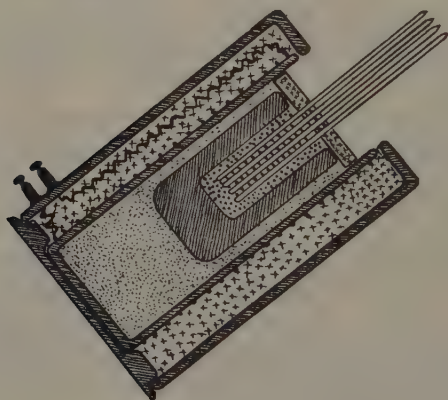


Fig. 7.

$\text{TeBr}^4 - \text{Te}$, $\text{TeCl}^4 - \text{Te}$. Les courbes thermiques sont comparables dans les trois cas, et les deux corps mis en évidence à l'état solide ne s'y associent qu'en formant des solutions solides : la constitution des masses chauffées est donc du même ordre dans les exemples envisagés. Nous donnons ci-dessous une courbe d'ensemble où sont superposés les résultats des trois séries d'expériences. Cette courbe indique la position des températures caractéristiques observées (points de transition et d'eutexie), par rapport aux composés possibles. Dans tous les cas, un seul composé apparaît : TeX^4 .

Les trois ordres de faits observés dans la vaporisation sont les suivants :

1° Il n'y a pas de composé intermédiaire (système TeI^4

— Te). Les courbes de vitesse de vaporisation, et celles relatives à la composition des vapeurs émises présentent des points anguleux aux points caractéristiques de la courbe thermique (point d'eutexie, point de transition).

2° Il y a un composé intermédiaire (systèmes TeBr^4 — Te et TeCl^4 — Te). La courbe des vitesses de vaporisation présente un maximum au voisinage du point correspondant à

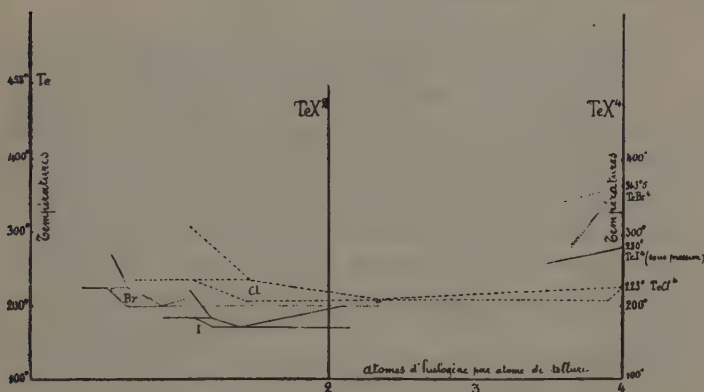


Fig. 8.

la composition de ce composé intermédiaire. Le maximum est un peu reporté vers celui des corps de base qui est le plus volatil (TeBr^4 , TeCl^4).

La composition moyenne de la vapeur est celle du composé intermédiaire, mais seulement pour certaines compositions des mélanges chauffés. La courbe exprimant la composition de la vapeur en fonction de celle des masses chauffées présente un point anguleux. Celui-ci peut occuper deux positions différentes :

A. — Au voisinage du point correspondant à la composition du composé intermédiaire, et un peu reporté vers celui des corps de base qui est le plus volatil (TeBr^4 — Te).

B. — S'il y a recristallisation des masses chauffées selon le mécanisme observé pour le système TeCl^4 — Te, au voisi-

nage du point correspondant à la composition de l'un des produits résultant de cette recristallisation.

Dans certaines conditions, on peut donc obtenir par le refroidissement lent des vapeurs, ou par leur trempe, deux produits de même composition centésimale et de propriétés différentes. Nous avons montré, à propos du système TeBr^4 — Te, comment ce fait important se rapportait à des cas d'allotropie apparente.

La complexité et la variété des phénomènes possibles montrent la nécessité de réaliser très méthodiquement l'étude de la vaporisation. La mesure directe des pressions de vapeur qui a été parfois utilisée pour l'étude méthodique de systèmes chimiques peut donner lieu à des erreurs car le phénomène ainsi mesuré est une résultante de plusieurs phénomènes. On peut en effet tirer la règle suivante relative à la composition des vapeurs émises, dans le cas particulier qui nous occupe.

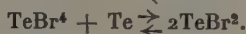
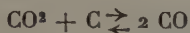
« Lorsque dans un système chimique binaire en équilibre à l'état solide, il peut y avoir réaction endothermique entre les deux corps de base, la vapeur émise peut avoir la composition du composé intermédiaire ou cette même composition enrichie de celui des deux corps de base qui est le plus volatil. »

Dans les deux cas étudiés ici où l'on a constaté la formation de tels composés intermédiaires, ceux-ci sont plus volatils que les corps qui leur donnent naissance.

De plus, au point de vue thermique, la formation de ces composés intermédiaires étant nécessairement endothermique, il s'ensuit que la saturation par les halogènes Cl et Br des deux premières valences du tellure dégage moins de chaleur que celle des deux dernières.

Il y a là une particularité, l'inverse étant en général observé en chimie.

Toutefois des exemples semblables peuvent être cités, et par exemple, on peut faire remarquer que les conditions réalisées ici sont comparables par de nombreux points à celles qui fournissent l'oxyde de carbone par action du gaz carbonique sur le charbon.



Les analogies portent sur la valence de l'élément principal (tétravalent), la formation d'un corps (CO , TeCl^2 ou TeBr^2) plus volatil, par action d'un gaz (CO^2 , TeCl^4 ou TeBr^4) sur l'élément solide et non volatil (C ou Te). Les conditions de stabilité de CO , TeCl^2 , TeBr^2 sont comparables : tous trois sont endothermiques dans les équations d'équilibre ci-dessus.

En ce qui concerne les chaleurs de réaction, on sait que la saturation par l'oxygène des deux premières valences du carbone dégage moins de chaleur (26, 1 Cal.) (1) que la saturation des deux dernières (68,2 Cal.). Le même fait doit se retrouver pour le tellure.

Enfin, la même relation entre la valence, l'instabilité à la température ordinaire et le caractère non saturé se retrouve pour l'oxyde de carbone, le sous-chlorure et le sous-bromure de tellure. Elle est seulement plus facilement étudiée pour le premier, qui est un gaz, très éloigné de sa zone de stabilité, et par conséquent métastable.

La plus grande volatilité de ces composés intermédiaires particuliers, leur chaleur de formation sont, avec les caractères précédents, des propriétés liées, dont la connaissance peut servir à rechercher si la chimie ne comporte pas d'autres exemples du même ordre.

(1) M. BERTHELOT, *G. R.*, 116. 1333. 1893.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RÉACTIONS DIFFÉRENCIANT LE PINÈNE DU NOPINÈNE

I. — L'OXYDATION PERMANGANIQUE : LES ACIDES PINONIQUE ET NOPINIQUE

Par MM G. DUPONT et G. BRUS

(3-1-23)

L'un de nous, dans une publication récente ⁽¹⁾, a indiqué la possibilité de prévoir les réactions qui, parmi celles du pinène, donneront, appliquées au nopinène, les mêmes dérivés et celles qui donneront des dérivés différents.

Rappelons brièvement le principe de la méthode.

Nous avons, dans l'article cité, développé les faits qui conduisent à remplacer les formules classiques des terpènes bicycliques, par les suivantes dans lesquelles les doubles liaisons sont remplacées par des liaisons flottantes (fig. 1).

Nous avons montré que les faits chimiques s'accordaient beaucoup mieux avec cette façon d'écrire les formules qu'avec les formules classiques.

En ce qui concerne le pinène et le nopinène, quand deux

(1) G. DUPONT, *Bulletin de la Soc. chim.* (4), t. XXXI, p. 897 (1922).

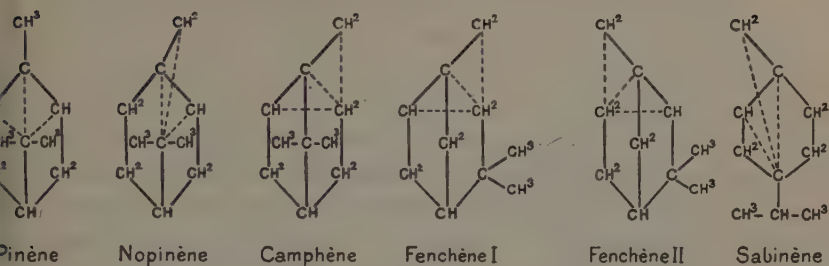


Fig. 1.

radicaux RR' se fixent sur deux valences libres, on obtient des dérivés appartenant à l'un ou à l'autre des cinq types représentés sur la fig. 2.

La réaction qui, avec le pinène, donne un dérivé d'un certain type, donne en général, avec le nopinène, un dérivé du type correspondant.

Si l'un des radicaux est un atome d'hydrogène, il prendra toujours les positions indiquées pour R' (fixation sur le carbone le moins substitué) en sorte que le résultat de la réaction sera le même ⁽¹⁾ avec les deux carbures. On doit prévoir des exceptions à cette règle, celles présentées par les types III bis et IV, mais jusqu'à présent on ne connaît aucun dérivé de ces types.

Au contraire le pinène et le nopinène donneront certainement des dérivés différents quand les radicaux RR' seront autres que des atomes d'hydrogène.

Nous avons montré dans la publication précitée que les faits actuellement connus sont conformes à ces prévisions, mais il nous a paru nécessaire de reprendre avec l'aide de cette théorie l'étude chimique comparée du pinène et du nopinène.

Dans une autre communication du même auteur ⁽²⁾ on a

⁽¹⁾ Aux isoméries stéréochimiques près.

⁽²⁾ G. DUPONT, Soc. des Sc. de Bordeaux, 1^{er} juin 1922, Chimie et Industrie, octobre 1922.

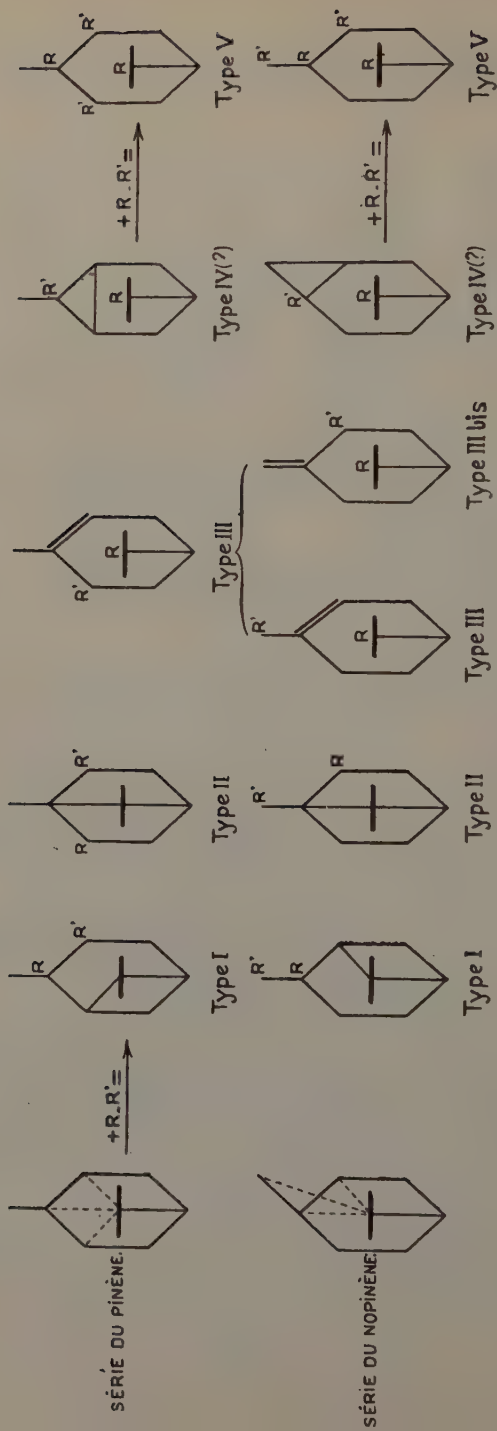


Fig. 2.

abordé l'étude de quelques réactions du 1^{er} groupe, réactions qui sont appliquées industriellement, à l'essence de térébenthine, pour l'obtention de la terpine, du terpinéol α et du bornéol (intermédiaire dans l'importante synthèse du camphre).

Il a été démontré que, contrairement à ce que l'on pensait en général, ces réactions, appliquées au nopinène pur, conduisaient aux mêmes dérivés qu'avec le pinène, *et ceci, en général, plus rapidement et avec un meilleur rendement*. Ces résultats sont bien d'accord avec la théorie précédente.

Dans l'étude présente, nous abordons les réactions que nous prévoyons devoir donner des dérivés différents avec le pinène et avec le nopinène.

Celle de ces réactions qui a été le mieux étudiée est certainement l'oxydation permanganique qui conduit, d'abord, aux glycols du type I, puis aux acides pinonique et nopinique suivant les réactions que nous formulerons :

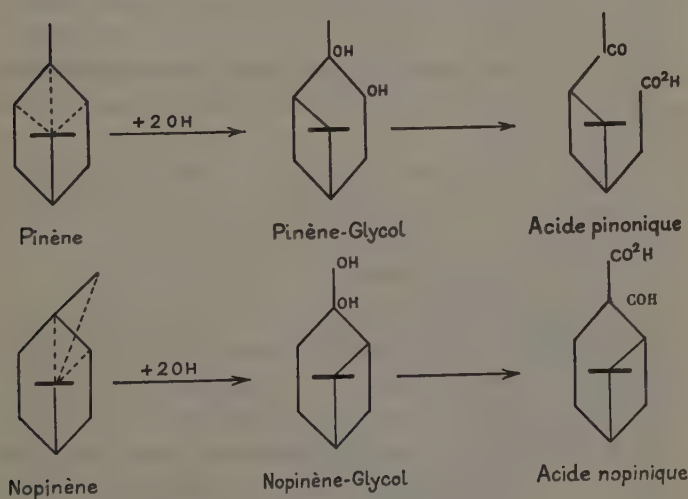


Fig. 3.

Le travail le plus important sur ce sujet et l'un des plus

récents est celui de MM. Barbier et Grignard ⁽¹⁾. Ces savants font agir sur l'essence de Bordeaux une solution, à 10 o/o environ, de permanganate de potassium dans l'eau (le permanganate étant en quantité calculée). On évite, par un refroidissement convenable, que la température ne dépasse 50° ; on sépare par filtration le bioxyde de manganèse formé, on concentre la solution par distillation dans un courant de CO² ; on lave la solution à l'éther ; on libère les acides pinonique et nopinique par SO⁴H² et on les extrait à l'éther. Les auteurs ont obtenu ainsi un rendement de 85 o/o d'acide brut.

Mais lorsqu'il s'agit d'extraire de ces acides l'acide pinonique pur, le rendement s'abaisse énormément. Cette opération comporte :

1° L'extraction de l'acide nopinique par l'action du carbonate de soude : le nopinate de soude très peu soluble se sépare du pinonate très soluble dans l'eau ;

2° L'extraction de l'acide pinoylformique par agitation avec le bisulfite ;

3° Enfin la rectification dans le vide de l'acide pinonique brut ; on récolte les fractions bouillant finalement à 185°-190° sous 16 mm.

Le liquide ainsi obtenu, soumis à la cristallisation dans des conditions convenables, conduit à deux sortes de cristaux :

1° De l'acide pinonique actif ;

2° De l'acide pinonique racémique.

Les rendements finalement obtenus par MM. Barbier et Grignard sont faibles.

L'avantage que nous avons de posséder, en dehors de l'essence de Bordeaux, les pinènes séparés de cette essence ainsi que de celle d'Alep ⁽²⁾ nous a incités à reprendre la

⁽¹⁾ *Bulletin Soc. chim.* (4), t. VII, p. 548.

⁽²⁾ G. DUPONT, *Chimie et Industrie*, août et septembre 1922.

méthode indiquée par MM. Barbier et Grignard en nous proposant, comme but, de répondre aux trois questions suivantes :

1^o *Est-il possible de déterminer, au moins approximativement, la composition de l'essence de térébenthine par une application soigneuse de la méthode d'oxydation permanganique ?*

Des méthodes physiques ont conduit par ailleurs, l'un de nous ⁽¹⁾ à attribuer à l'essence de Bordeaux, et à celle d'Alep les compositions suivantes :

	Pinène	Nopinène	Queues
Essence de Bordeaux . .	62 0/0	28 0/0	10 0/0
Essence d'Alep . . .	95 0/0	0 0/0	5 0/0

2^o *Est-il possible de déduire de la proportion des fractions active et racémique des acides pinoniques obtenus, la proportion de carbure racémique contenu dans le pinène étudié ?*

3^o *Est-il, enfin, possible de relever notablement les rendements très faibles en acide pinonique obtenus par les auteurs précédents.*

*
* *

1^{er} Point. Dosage chimique du nopinène.

a) *Essence de Bordeaux.* — A partir de 500 g. d'essence (fraction 155^o-160^o), nous avons obtenu finalement, 13 g. d'acide nopinique cristallisé, soit 2,6 0/0 environ. Bayer ⁽²⁾ signale des rendements de 1 0/0 pour la fraction 155^o-157^o et de 6 0/0 pour une fraction enrichie (160^o-164^o). Il paraît donc impossible, par cette méthode, d'avoir un dosage même grossièrement approché du nopinène.

⁽¹⁾ G. DUPONT, *Chimie et Industrie*, août et septembre 1922.

⁽²⁾ *Ber. der D. Ch. Ges.* (29), p. 26 (1896).

L'acide nopinique, ainsi obtenu, est lévogyre ; il fond à 126°-128° et son pouvoir rotatoire, pour la raie jaune de l'arc au mercure, est (en solution alcoolique à 20°) de :

$$(\alpha)_{578} = - 28^{\circ}7.$$

Les cristallisations successives ne font varier ni ce pouvoir rotatoire ni le point de fusion ; *c'est donc de l'acide nopinique gauche exempt de racémique.*

Ce fait est bien d'accord avec les travaux de M. Darmois⁽¹⁾ qui a montré que le nopinène extrait des diverses essences de térébenthine, avait un pouvoir rotatoire constant et par suite, devait être regardé comme la variété active pure.

b) *Essence d'Alep.* — Les travaux de M. Vèzes⁽²⁾, de M. Darmois⁽³⁾ et ceux de l'un de nous⁽⁴⁾ ont montré l'absence, pratiquement complète, de nopinène dans l'essence d'Alep qui est constituée par 95 o/o environ de pinène α dextrogyre pure.

L'oxydation permanganique ne nous a en effet pas donné trace d'acide nopinique.

2^e Point. Dosage des racémiques.

Divers auteurs⁽⁵⁾ croient pouvoir déduire, au moins approximativement, la proportion de pinène inactif contenu dans une essence, de la proportion d'acide pinonique racémique formé.

Or nous sommes arrivés à la conclusion suivante : *l'oxy-*

(1) *Thèse de Doctorat*, Paris, 1910.

(2) *Soc. Sc. de Bordeaux*, 24 juin 1909, 23 mai 1912.

(3) *Thèse de Doctorat*, Paris, 1910.

(4) G. DUPONT, *Chimie et Industrie*, vol. VIII, p. 320 (1922).

(5) Voir BARBIER et GRIGNARD, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. V, p. 513 (1909).

dation permanganique donne des produits fortement racémisés, et l'importance de cette racémisation dépend des conditions de l'oxydation.

Une oxydation, conduite suivant les indications de MM. Barbier et Grignard, nous a conduits finalement, à partir de 500 g. d'essence de Bordeaux (fraction 155°-160°) aux proportions suivantes de produits d'oxydation :

Produits bruts	420 g. (Rt 85 o/o)
Produits neutres (glycols, nopinone)	40 g.
Acide nopinique cristallisé	12 g. (Rt 2,4 o/o).
Acide pinoylformique	quelques décigrammes.
Acide pinonique brut passant à 185°-190°, 10 mm., 120 g.	
Soit un Rt 25 o/o se dédoublant en	{ acide l. pinonique 25 g. (Rt 5 o/o) acide r. pinonique 50 g. (Rt 10 o/o)

Résidu de distillation (résineux) 240 g. environ (Rt 48 o/o).

L'acide *l. pinonique* ainsi obtenu se présente sous forme de cristaux assez peu solubles dans l'eau à froid, assez solubles dans l'éther, le chloroforme, à peu près insolubles dans la ligroïne, très solubles dans l'alcool et la benzine.

Il fond à 68°-69°.

Les pouvoirs rotatoires suivants ont été observés (solution chloroformique à 20°) :

$\lambda =$	589	578	546	436 $\mu\mu$
$(\alpha) =$	— 90°5	— 95°4	— 90°5	— 103°7

Cet acide nous a donné, conformément à ce qu'indiquent Barbier et Grignard, 2 oximes :

β oxime lévogyre, fusion	128°
γ oxime dextrogyre, fusion	190°-191°.

L'acide *r. pinonique*, plus difficilement soluble et fusible que le précédent, fond à 105° (après cristallisation dans l'eau).

Les résultats précédents montrent que l'on obtient une quantité d'acide racémique notablement supérieure à celle de l'acide actif. Ce fait peut trouver une explication dans une instabilité plus grande de l'acide actif ou dans sa solubilité plus grande dans les huiles formées. Pour décider s'il en est ainsi ou si, au contraire, il y a racémisation véritable pendant l'oxydation ou la distillation, nous avons repris l'opération sur *l'α pinène d'Alep*.

M. Darmois (*loc. cit.*) et plus récemment M. Pariselle ⁽¹⁾ ont été conduits à attribuer au pinène actif exempt de racémique le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = 48^\circ$. Le pinène d'Alep bien distillé ayant, pour la raie D, un pouvoir rotatoire voisin de 48° (nous avons trouvé $48^\circ 13$) peut être considéré comme *du pinène dextrogyre pur*. Si la réaction d'oxydation n'est pas accompagnée de racémisation, nous ne devons pas obtenir d'acide r. pinonique.

Contrairement à ceci, non seulement avec ce pinène, nous avons obtenu de l'acide pinonique racémique, mais encore la proportion par rapport à l'acide actif a été, dans les conditions où nous avons opéré, supérieure à celle obtenue à partir du pinène de Bordeaux. Ce fait met absolument hors de doute la racémisation des produits dans le cours de l'oxydation.

L'acide pinonique obtenu dans cette opération présente les mêmes caractéristiques que l'acide l. pinonique mais un pouvoir rotatoire exactement inverse. Mélangés l'un à l'autre, les deux acides actifs nous ont fourni la variété racémique,

3^e Point. Améliorations apportées au procédé de préparation de l'acide pinonique.

Les rendements, avons-nous vu, sont faibles dans cette

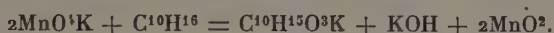
(1) C. R., n° 24, juin 1921.

synthèse de l'acide pinonique. Cette faiblesse des rendements tient à deux causes :

1^{re} Cause. — *Réactions secondaires se produisant pendant l'oxydation.* Ces réactions sont dues surtout :

a) A la difficulté d'établir un contact parfait entre les deux liquides non miscibles ;

b) A l'action de la potasse formée suivant la réaction :



Cette potasse, surtout à chaud, transforme rapidement l'acide pinonique en un goudron coloré.

c) A la difficulté de régler la température ; la réaction lente au début, devient de plus en plus vive à mesure que la teneur en potasse libre s'élève.

Nous avons éliminé ces défauts en neutralisant au fur et à mesure la potasse par une vive injection de gaz carbonique.

On opère comme il suit :

On dissout à chaud 1.400 g. de MnO^4K dans 10 l. d'eau et on introduit cette solution dans un vaste récipient muni d'un bon agitateur mécanique et refroidi par un courant d'eau passant dans un serpentín de plomb au sein du liquide. La température de la solution étant descendue vers 40°, on ajoute une émulsion préalablement faite de 600 g. d'essence dans 3.600 g. d'eau et on agite vivement.

La réaction commence rapidement et la température s'élève. On fait alors barboter dans le liquide un courant de gaz carbonique qui, en neutralisant la potasse formée, modère la réaction. La réaction peut même, si le courant de gaz carbonique est exagéré, se trouver complètement arrêtée (ce dont on s'aperçoit par l'abaissement de température). Une addition de potasse et une réduction du courant de gaz carbonique permettent dans ce cas de relancer la réaction. Par réglage convenable du courant d'eau et du gaz carbonique, on peut ainsi maintenir aisément la température au-dessous

de 50° et avoir, dans le bain, une faible teneur en alcali libre.

On opère ensuite comme l'indiquent Barbier et Grignard.

2^e Cause. — L'opération sur une essence naturelle conduit toujours, nous l'avons vu, à un mélange de racémique et d'actif, pratiquement incristallisable. L'extraction des acides purs nécessite une distillation. Or cette distillation dans le vide produit une forte destruction de l'acide.

Les rendements seraient donc, on doit l'espérer, considérablement améliorés si, en n'obtenant qu'une seule variété d'acide pinonique, on pouvait remplacer la distillation par une simple cristallisation.

Les essais qui précèdent nous montrent que l'on ne peut espérer obtenir directement d'acide actif exempt de racémique. Par suite, la seule solution qui permettra d'obtenir une seule variété d'acide pinonique consistera à *partir de pinène inactif qui donnera de l'acide pinonique racémique*. Or, si nous ne possédons pas de pinène naturellement inactif, il nous est possible d'en obtenir aisément par un mélange convenable de pinène α lévogyre de Bordeaux et de pinène destroglyre d'Alep.

Soit en effet des fractions de tête d'essence de Bordeaux donnant par exemple une rotation sur 10 cm. de $\alpha_r = -38^{\circ}5$ pour la raie jaune du sodium. Nous savons, d'après les travaux de M. Darmois, que cette fraction contient à peu près uniquement du pinène et du nopinène dont les rotations, dans les mêmes conditions, sont de :

Pinène de Bordeaux.	$\alpha_{p,r} = -40^{\circ}1$
Nopinène	$\alpha_{n,r} = -20^{\circ}3$

La règle de Biot nous indique que la proportion x de pinène contenu est de :

$$x = \frac{\alpha - \alpha_n}{\alpha_p - \alpha_n} = \frac{-38^{\circ}5 + 20^{\circ}3}{-40^{\circ}1 + 20^{\circ}3} = \frac{18^{\circ}2}{19^{\circ}8} = 0,919.$$

Cette fraction contient donc 91,9 o/o de l. pinène de rotation — 40°1.

Nous voulons obtenir du pinène inactif par mélange avec le d. pinène pratiquement pur que l'on peut retirer de l'essence d'Alep et pour lequel $\alpha_D = + 42^{\circ}4$. Si x est la proportion de l. pinène nécessaire on doit avoir, toujours d'après la règle des mélanges :

$$0 = -x \times 40^{\circ}1 + (1 - x)42^{\circ}4 = 42^{\circ}4 - x \times 82^{\circ}5$$

d'où :

$$x = \frac{42^{\circ}4}{82^{\circ}5} = 0,513$$

et la proportion de d. pinène :

$$1 - x = 0,487.$$

Il faudra donc finalement, pour obtenir un liquide contenant 100 g. de pinène inactif, prendre :

51 g. 3 de l. pinène (soit $\frac{51,3}{91,9} = 55$ g. 80 de la fraction d'essence de Bordeaux) et 48 g. 7 de la fraction dextrogyre d'essence d'Alep et le mélange contiendra, en outre des 100 g. de pinène inactif, 4 g. 5 de nopinène.

L'expérience a tout à fait confirmé nos prévisions ; le pinène inactif a été traité comme il a été dit plus haut. La solution saline obtenue, séparée par filtration du bioxyde de manganèse et concentrée convenablement a été directement traitée par de l'acide sulfurique dilué. On obtient ainsi un abondant précipité solide d'acide r. pinonique qu'un essorage et une cristallisation dans l'eau donnent très pur.

600 g. de pinène nous ont ainsi conduits à 510 g. d'acide brut duquel nous avons extrait 340 g. d'acide pur et 170 g. d'huiles, desquelles la distillation permet encore une nouvelle récolte.

Cette méthode nous conduit donc à un rendement en acide pinonique cristallisé d'au moins 50 o/o.

Elle rend possible l'obtention, en grandes quantités, d'acide

pinonique et la possibilité d'en envisager l'utilisation dans certaines synthèses industrielles.

Notons en passant que cette méthode, appliquée ici à l'oxydation du pinène, peut pour les autres réactions de ce carbure, singulièrement faciliter leur étude. On sait combien délicate est la chimie des terpènes et quelle complication découle encore des isoméries multiples que la théorie permet de prévoir par suite du mélange des variétés. On facilitera évidemment considérablement cette étude par la simplification qui consistera à ne considérer d'abord que les produits inactifs. Souvent au lieu d'obtenir des produits incristallisables et mal définis, on obtiendra des dérivés cristallisés d'étude facile.

Conclusion. — L'étude qui précède nous a conduits aux conclusions suivantes :

1^o Il est impossible de doser le nopinène contenu dans une essence par son oxydation permanganique, car cette oxydation est très loin d'être quantitative. *L'acide nopinique obtenu est de la forme active pure.*

2^o L'oxydation permanganique du pinène actif est accompagnée d'une *forte racémisation* de telle sorte que le pinène dextrogyre pur d'Alep, par exemple, conduit à une forte proportion d'acide r. pinonique.

3^o Enfin nous avons pu accroître dans de très larges proportions les rendements en acide pinonique (variété inactive) en oxydant le pinène inactif au lieu du pinène naturel partiellement actif.

Nous avons indiqué l'avantage que cette méthode généralisée peut offrir dans l'étude des diverses réactions du pinène.

Le Gérant : F. AMIRAULT.

LAVAL. — IMPRIMERIE BARNÉOUD.

INTRODUCTION A L'ÉTUDE DE LA CÉMENTATION MÉTALLIQUE

Par H. WEISS

(1-5-23)

INTRODUCTION

Le nom de *cémentation* fut donné autrefois à une opération qui consistait à retirer l'argent de ses alliages avec l'or par l'action d'un produit solide (cément), sans avoir recours aux opérations de fusion ou de dissolution. Ce procédé était connu depuis très longtemps, puisque Pline l'Ancien le signale déjà et qu'il est décrit avec précision dans des opuscules datant du VIII^e siècle. Cette appellation fut conservée pour tous les traitements chimiques consistant en l'action de corps solides sur d'autres solides, mais elle sert aujourd'hui à désigner spécialement le plus important d'entre eux : la carburation du fer à l'état solide par l'action soit du charbon, soit de composés carbonés, à des températures variant généralement de 750° à 950°. Par extension de ce terme on nomme *cémentation métallique* une opération qui serait destinée à faire pénétrer dans le fer, à l'état solide, les métaux spéciaux qui lui sont généralement alliés par fusion : le chrome, le nickel, le tungstène, etc., ou plus généralement encore, à faire pénétrer l'un dans l'autre deux corps,

généralement des métaux, à des températures telles que l'un au moins d'entre eux reste à l'état solide.

Ce sujet possède à la fois une importance pratique et un intérêt théorique.

Dans un grand nombre de cas, il est utile que la matière première des pièces métalliques, fabriquées pour certains emplois déterminés, ait à la surface de ces pièces des propriétés différentes de celles qu'elle présente dans leur masse. Il s'agit parfois d'une résistance spéciale contre certains agents chimiques; c'est l'origine des procédés de la galvanisation du fer par le zinc et de la calorisation par l'aluminium. Le plus souvent l'on recherche des propriétés mécaniques différentes: la cémentation du fer par le carbone est utilisée aujourd'hui presque uniquement à recouvrir d'une couche très dure, une pièce en acier relativement doux, afin d'obtenir pour l'ensemble de l'élasticité sans fragilité au choc et une grande résistance à l'usure superficielle. La cémentation du fer par le nickel, le chrome ou le tungstène, outre un avantage d'économie dans la quantité de métal spécial, donc dans le prix de revient, aurait au point de vue mécanique un intérêt du même genre.

Le problème théorique qui se pose est celui de l'extension à l'état solide d'une propriété accordée en général seulement aux liquides et aux gaz, l'homogénéisation spontanée des mélanges hétérogènes ou diffusion. Un phénomène de ce genre existe certainement dans les solides: en quoi se rapproche-t-il et en quoi diffère-t-il de celui qui se produit dans les fluides? La façon la plus aisée de le mettre en évidence est la suivante: quand on laisse cristalliser par refroidissement un mélange fondu de deux métaux isomorphes, par exemple du fer contenant de faibles quantités de manganèse ou de nickel ou du cuivre allié dans certaines proportions à de l'étain, les premiers cristaux formés n'ont pas la composition moyenne du liquide. Pendant la marche de la cristallisation la composition de ce dernier change graduellement,

et, parallèlement, celle des cristaux déposés. De sorte qu'à la fin de la solidification l'on se trouve en présence d'un ensemble de cristaux mixtes dont la composition est variable d'un point à l'autre. Pour obtenir une masse homogène, il faut porter l'alliage ainsi obtenu pendant un certain temps à une température inférieure à celle de sa fusion commençante : les concentrations deviennent uniformément réparties par un mécanisme d'aspect analogue à celui de la diffusion dans les solutions fluides.

En plus de l'intérêt théorique présenté par ce phénomène, qui contredit le vieil adage : *corpora non reagent nisi soluta*, sa connaissance complète serait extrêmement utile à l'industrie des alliages, car il intervient dans la majorité des traitements thermiques.

Les études quantitatives sur ces phénomènes sont assez laborieuses pour de nombreuses raisons.

D'abord ils sont extrêmement lents. Souvent, il est nécessaire d'avoir recours à des expériences qui durent un mois et plus ; ce qui limite forcément leur nombre.

Ensuite, certains facteurs ont une influence considérable, avant tous, la température. Or, dans une expérience quantitative, il faut maintenir toutes les conditions rigoureusement constantes pendant toute sa durée. Dans des expériences aussi longues, il arrive facilement que la température se dérègle accidentellement, ne leur laissant alors qu'une valeur qualitative.

Par ailleurs, les gaz ont une grande action sur la marche du phénomène. On a mis très nettement en évidence leur influence, soit pour favoriser le contact entre les corps que l'on veut faire pénétrer l'un dans l'autre, soit au contraire pour l'empêcher complètement. Cette action est tellement importante qu'on est en droit de se demander si elle ne s'étend pas aux contacts intercristallins à l'intérieur d'un métal par l'intermédiaire des gaz occlus.

Ces deux particularités nous ont obligé d'entreprendre la

mise au point de techniques spéciales, qui ont constitué une partie notable de notre travail : d'une part, celle de l'obtention de hautes températures constantes pendant de longues durées ; d'autre part, celle d'une méthode commode pour faire nos expériences dans un vide très poussé.

Il existe encore une autre cause de perturbations. A la suite des déformations mécaniques, il s'emmagasine dans les métaux une énergie que l'on désigne par le nom vague d'écrouissage. Quand on recuit un métal écroui, elle produit une recristallisation de tout son édifice, recristallisation qui se superpose au phénomène de l'homogénéisation des concentrations et en trouble profondément l'étude. Il n'est pas toujours facile de se mettre à l'abri de cette cause d'erreur.

Les diverses circonstances que nous venons d'énumérer, nous ont conduit à faire les études quantitatives de la céméntation métallique sur des couples de métaux dont le choix pourrait sembler bizarre. Nous y avons eu recours parce que nous désirions avant tout expérimenter des cas particuliers susceptibles de faciliter les recherches sur la nature du phénomène et sur les lois générales qui le régissent.

Pour cela nous avons commencé par une série d'études qualitatives préliminaires en prenant pour couples de métaux le cuivre d'une part, et de l'autre le zinc, l'étain, l'aluminium, l'antimoine, le fer, l'argent, l'or, le nickel et le mercure ; ces couples présentaient toutes les variétés possibles de diagrammes thermiques. Ces expériences nous ont permis de nous faire une idée de la nature du phénomène et nous ont guidé vers les cas particuliers favorables aux études quantitatives.

C'est ainsi, pour des raisons que nous développerons dans le courant du mémoire, que nous avons déterminé l'influence de la température en nous servant des alliages hors d'équilibre ayant les compositions suivantes :

Ag-14 o/o Sb ; Cu-8 o/o Sn ; Cu-1,5 o/o As.

Pour suivre le développement du phénomène en fonction du temps nous nous sommes adressés aux couples de métaux suivants, mis en contact par des moyens mécaniques :

Ag-Sb; Cu-Sb; Au-Sb; Au-Pb; Ag-Sn; Au-Ag.

Notre étude a pour origine et pour but l'observation de phénomènes qui se produisent entre métaux. Nous avons cherché à nous rendre compte également si les mêmes actions n'auraient pas lieu entre corps non métalliques. Nous étions poussé d'un côté par une curiosité d'ordre théorique, de l'autre par l'espoir d'arriver à rendre nos expériences plus faciles et plus complètes en utilisant des corps transparents. Nos études sur les métaux nous avaient fait conclure à la nécessité d'expériences sur des cristaux uniques; ceux-ci sont plus faciles à obtenir en de grandes dimensions, avec les cristaux non métalliques qu'avec les métaux.

Nous avons énuméré les résultats de quelques expériences sur des poudres de sels comprimées, réservant pour un mémoire ultérieur l'exposé d'ensemble de nos études actuellement en cours sur les cristaux isolés.

Une bibliographie et un historique complets de cette question de l'action mutuelle des solides ont été faits d'abord par Sir Roberts Austen dans son *Bakerian Discourse* (1896) ⁽¹⁾, puis par Desh en 1913 ⁽²⁾. Nous ne les recommençons pas dans l'ensemble, car ils englobent dans leur aperçu, outre la question qui nous occupe, de nombreux phénomènes connexes tels que la diffusion des gaz à travers les métaux ou même des corps poreux comme la porcelaine, la diffusion dans les corps vitreux tels que les verres, etc...

Nous nous sommes strictement limité à l'étude des actions qui se produisent entre corps cristallins, soit cristaux isolés, soit agglomérats de cristaux comme les métaux. Ces corps

⁽¹⁾ *Bulletin Société d'Encouragement*, 1897.

⁽²⁾ *Reports of the British Association*, 1913, pp. 348-372.

pouvant avoir une tension de vapeur observable ou non par les méthodes habituelles.

L'histoire scientifique de cette question précisée de la sorte remonte relativement à peu de temps, mise à part l'histoire de la cémentation au carbone.

Les premières observations un peu détaillées sur l'action mutuelle des corps solides ainsi définis semblent avoir été faites par Spring (1884). Etudiant d'abord l'influence de la pression sur les solides, il essaya de réaliser la fabrication synthétique d'alliages en soumettant à des efforts de quelques milliers d'atmosphères les limailles des métaux constituants. Il observa ensuite que certains métaux, mis en contact par des surfaces planes très bien polies, puis chauffés à des températures situées au-dessous du point de fusion du plus fusible d'entre eux, se soudaient l'un à l'autre; d'où son mémoire le plus important sur *L'apparition dans les solides des propriétés des liquides et des gaz* ⁽¹⁾.

Quelques années plus tard Sir Roberts Austen (1896) fit une étude quantitative de la diffusion des métaux liquides les uns dans les autres, terminant par des mesures sur la diffusion de l'or solide dans le plomb solide ⁽²⁾. Nous verrons dans un chapitre ultérieur ce qu'il faut en retenir.

En 1909, Masing ⁽³⁾, au laboratoire de Tammann, reprit les expériences de Spring, dans le but de rechercher par l'analyse thermique et la métallographie microscopique, si les alliages obtenus par compression des limailles étaient identiques à ceux obtenus par fusion. Sa conclusion fut que pour les alliages qui ne sont que de simples mélanges, comme zinc-cadmium, tel était bien le cas à la grosseur près des cristaux. Pour ceux qui sont constitués par des combinaisons définies ou des solutions solides, la structure était nettement

⁽¹⁾ *Bulletin Académie Royale de Belgique* (3), 28, pp. 23-94, 1894.

⁽²⁾ *Bakerian Discourse*, loc. cit.

⁽³⁾ *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 62, p. 265.

différente; mais un recuit, effectué au-dessous de la température de fusion de l'alliage le plus fusible qu'on puisse former avec ses éléments, rapprochait la constitution des alliages obtenus par compression de celle des alliages obtenus par fusion. Il montra même la naissance et le développement des solutions solides dans les alliages Pb-Tl obtenus en comprimant des limailles, par l'augmentation progressive de la résistivité électrique de fils fabriqués avec cet alliage.

Par cette même méthode de variation de la résistivité, en 1911, Bruni et Meneghini ⁽¹⁾ montrèrent la formation de solutions solides dans les alliages de cuivre et de nickel.

D'autres essais à visées plus immédiatement industrielles furent faits parallèlement à ces travaux.

En 1899, Arnold et Mac William ⁽²⁾ plaçaient dans une enveloppe cylindrique en fer pur un noyau de fer allié à des éléments spéciaux. Leurs expériences étaient conduites entre 950° et 1.000°. Leur conclusion fut de ranger les corps en deux classes : le charbon, le soufre, le phosphore, le nickel, diffusent dans l'enveloppe extérieure en fer, le nickel sans doute à l'état de sulfure; le manganèse, le silicium, le chrome, l'aluminium, le zinc, l'arsenic, le cuivre, ne diffusent pas. La pénétration maxima obtenue (1/25 d'inch, soit environ 1 mm.) donne une idée de la difficulté de ces expériences.

Desh, dans son rapport en 1913 ⁽³⁾, donne quelques résultats d'expériences faites sur le couple cuivre-zinc à 700°.

En 1914, MM. Guillet et Bernard ⁽⁴⁾, à propos des réserves en cémentation, firent un certain nombre d'expériences qualitatives avec micrographies à l'appui.

Tchjerwsky ⁽⁵⁾, en 1917, réalisa la cémentation du fer par le bore, en se servant de bore amorphe ou de ferro-bore.

⁽¹⁾ *Roma Acad. Lyncei*, 29, 1911, 1^{re} série, 671-674 et 927-931.

⁽²⁾ *Iron and Steel Institute*, 1899, I, p. 621.

⁽³⁾ *Loc. cit.*

⁽⁴⁾ *Revue de Métallurgie*, 1914, pp. 752-765.

⁽⁵⁾ *Iron and Steel Institute*, 1917, I, p. 185.

Giolitti dans son traité de cémentation de l'acier paru depuis la guerre, consacre quelques pages à la cémentation métallique. Sans donner aucun renseignement précis et sans qu'il y ait eu confirmation ultérieure de ses assertions, il déclare qu'on aurait obtenu des résultats pratiques protégés par des brevets pour le Ni, Cr, Mn, Bo, Tu.

Comme utilisation industrielle de ces phénomènes fonctionnent à l'heure actuelle, outre la cémentation au carbone, deux autres procédés ; l'un, dit la sherardization, est la galvanisation du fer par le zinc, l'autre, la calorisation, plus récemment apporté en France (1920), est la cémentation du fer par l'aluminium. Ce dernier procédé avait fait autrefois l'objet de quelques expériences qualitatives de la part de M. H. Le Chatelier.

Tel était l'état de la question au début de mes recherches.

L'abord de cette étude était assez délicat et complexe pour de nombreuses raisons.

En premier lieu à cause d'une documentation assez contradictoire provenant du fait que les recherches exposées avaient été entreprises dans des buts très variés et que, dans de nombreux cas, l'on désignait sous un même vocabulaire des phénomènes tout à fait différents. Beaucoup d'expériences décrites dans les mémoires, l'étaient très incomplètement, de sorte qu'il était impossible pour nous d'en tirer aucune conclusion critique.

Enfin, suivant le point de vue auquel on pouvait se placer, les recherches s'orientaient de manière très différentes. C'est pourquoi nous croyons devoir indiquer brièvement un plan d'ensemble de notre étude.

Pour des raisons d'ordre matérielle, les chapitres relatifs aux études quantitatives ne paraîtront que dans le fascicule Juillet-Août.

Plan d'ensemble des recherches.

Ainsi qu'on peut déjà s'en rendre compte partiellement, d'après notre introduction historique et comme on le verra mieux au fur et à mesure de notre exposé, les recherches faites jusqu'à ce jour sur les actions mutuelles entre solides avaient uniquement un caractère qualitatif, et, sauf les travaux de Masing, entrepris méthodiquement dans un but déterminé, étaient pour ainsi dire des observations faites de façon disparate. Une étude méthodique et quantitative de ces actions restait à faire.

Le problème que nous nous étions posé se présentait sous deux faces principales :

1^o L'une presque uniquement pratique, l'étude systématique des phénomènes premiers concourant à la réalisation de la cémentation métallique et des lois générales qui la régissent. Si cette réalisation était possible, en déterminer avec précision les conditions ; si elle était pratiquement impossible à l'heure actuelle, le reconnaître et bien désigner la nature de la difficulté non surmontée.

2^o L'autre d'intérêt surtout théorique, concernant la nature des actions entre corps solides et le transport de matière à travers les réseaux cristallins.

a) Les géologues et les minéralogistes nient complètement ce dernier, car il n'a pas été constaté dans les espèces isomorphes en contact depuis les époques géologiques les plus reculées. Des phénomènes comme la carburation du fer par cémentation seraient dus à la circulation de corps à l'état gazeux ou liquide dans les intervalles séparant les divers cristaux du métal. L'action sur les cristaux individuels ne se ferait pas sans destruction préalable du réseau.

b) Les métallurgistes qui ont beaucoup étudié la carburation du fer par cémentation, comme M. Charpy, sans prendre position dans la question du transport de matière à travers les réseaux, sont d'avis que l'apport de matière à la surface

des cristaux ne peut se faire sans intermédiaires gazeux : l'oxyde de carbone ou un gaz carboné quelconque dans le cas du carbone, la vapeur du métal lui-même, par exemple dans le cas du zinc. Une expérience de Sir Roberts Austen (1896), qui avait réalisé la cémentation du fer par le diamant, dans le vide, en assurant toutes les précautions expérimentales que l'on pouvait prendre à son époque, s'interpréterait par l'imperfection de cette technique.

Le point de vue que nous avons adopté est celui de la première face du problème. Mais chaque fois que nous en avons eu l'occasion, nous avons jugé intéressant de rassembler et de souligner les arguments se présentant pour appuyer ou infirmer les idées théoriques que l'on peut se faire sur la nature intime de ces phénomènes.

La cémentation du fer par les métaux spéciaux qui lui sont souvent alliés dans la pratique, se produit (si elle se produit) à des températures élevées, peut-être très supérieures à 1.000° . A ces températures les expériences précises sont peu commodés. Comme nous l'avons déjà dit, nous avons jugé nécessaire d'aborder la question plus générale de la pénétration mutuelle des métaux à l'état solide, étude qui pouvait conduire à des expériences plus faciles à réaliser, et dont les résultats seraient susceptibles de se généraliser aux cas particuliers ayant un intérêt technique.

Le premier travail à faire était un ensemble d'expériences qualitatives destinées à mettre le phénomène en évidence dans un certain nombre de cas, à bien préciser les conditions dans lesquelles il se produit, en particulier les facteurs ayant sur lui une influence prédominante. Ces conditions devaient en premier lieu être recherchées parmi les suivantes :

1^o Nature des alliages intermédiaires formés par les deux métaux en présence, autrement dit, nature de leur diagramme thermique.

2^o Conditions de contact.

3^o Conditions de température. Il était intéressant de voir à

ce propos si la loi de la pénétration dans un métal solide, en fonction de la température, présente une discontinuité quand on traverse le point de fusion de l'autre métal ou de l'un des alliages intermédiaires.

Nous avons laissé de côté les conditions de pression, car les expériences faites par Spring, Tammann, Bridgeman ont montré que les pressions ayant une influence appréciable sur les propriétés de l'état solide se comptent en milliers d'atmosphères. Nous n'étions pas outillés pour faire intervenir de telles pressions.

Pour commencer les études quantitatives, il fallait d'abord trouver des couples de métaux donnant lieu à des phénomènes nets, simples et importants. Les facteurs mesurables que l'on pouvait ensuite étudier étaient :

1° La température ;

2° Le temps.

Pour que ces études, faites sur un certain nombre de cas particuliers, puissent se généraliser avec quelque chance de succès, il fallait rechercher si les résultats trouvés pouvaient se mettre sous la forme d'expressions mathématiques ayant des interprétations physiques simples ou des allures caractéristiques. De la sorte, si la loi du phénomène se représentait par une expression contenant une, deux... n constantes dépendant uniquement des couples de métaux employés, une, deux... n expériences suffiraient pour le connaître complètement dans un cas quelconque donné.

Enfin, si pour les couples de métaux considérés l'on arrive à trouver des relations entre ces constantes spécifiques et d'autres propriétés physico-chimiques facilement mesurables, on pourra réduire dans les cas particuliers peut-être jusqu'à zéro le nombre des expériences nécessaires à la détermination quantitative du phénomène, dès qu'on sera arrivé à le réaliser qualitativement.

Pour la facilité et la clarté de l'exposé, nous avons jugé utile de traiter dès le début, dans un chapitre à part, la réso-

lution des principales questions de technique qui se sont présentées.

CHAPITRE PREMIER

Les techniques importantes.

A. — L'OBTENTION DE HAUTES TEMPÉRATURES CONSTANTES PENDANT DE LONGUES DURÉES

Dans la majeure partie des expériences que nous avons eu à faire, il fallait que les corps employés fussent chauffés à des températures situées parfois à peine à dix degrés au-dessous de la fusion de l'un d'entre eux, ou de l'un des alliages susceptibles de se former. Ces expériences étaient de longue durée : des jours et même parfois des mois ; l'on ne pouvait donc rester perpétuellement auprès de l'appareil pour le surveiller.

Nous verrons dans la suite que l'importance du phénomène varie très vite avec la température. Donc, indépendamment de la fusion possible, si les fours se déréglaient accidentellement, les expériences quantitatives parfois en cours depuis plusieurs semaines étaient manquées.

La condition *sine quâ non* de la possibilité de notre travail était la réalisation de thermostats sensibles et surtout d'une fidélité et d'une sécurité parfaites.

1. — Les thermostats à ébullition de liquides.

1. *L'étuve à soufre.* — Les premières expériences que nous voulions tenter, celles sur le couple Cu-Zn, devaient se faire aux environs de 400°-410°. Nous avons repris la vieille bouteille à soufre de Sainte-Claire Deville, en opérant dans

un appareil fermé, sous pression réduite, pour pouvoir faire varier à volonté, dans un certain domaine, la température de l'ébullition. Des appareils de ce genre avaient déjà été essayés, pour des expériences de courte durée, mais ces tentatives avaient toutes échoué pour deux raisons :

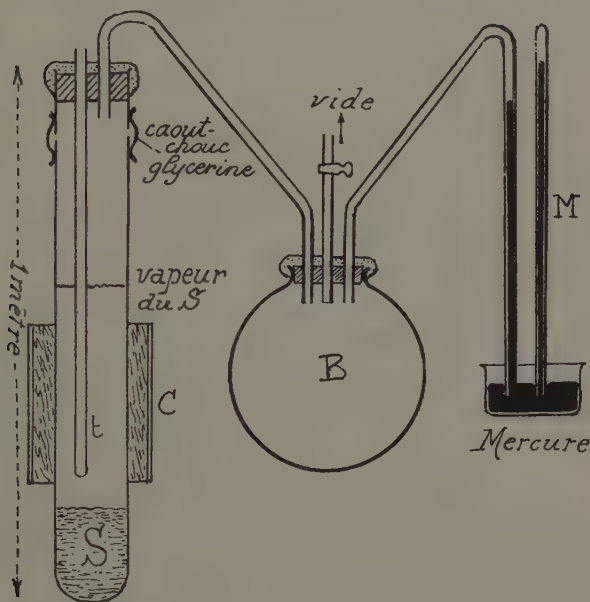


Fig. 1. — Premier modèle de thermostat à vapeur de soufre sous pression variable.

a) Les bris spontanés aux soudures (ces appareils étaient en verre).

b) Les ruptures lors de la transformation allotropique du soufre à l'état solide, soit au refroidissement, soit à l'échauffement.

Telles étaient les deux causes d'accidents qu'il fallait éviter.

Comme nos prédécesseurs, nous avons proscrit les appareils en fer, afin de pouvoir examiner ce qui se passe à l'intérieur, et aussi de crainte que la conductibilité calorifique du

métal ne donne lieu à une propagation de l'échauffement faisant craquer les luts.

Les premiers appareils que nous ayons construits sont représentés dans la figure 1. Un long tube en verre dur de 5 cm. de diamètre ; dans son prolongement une bague en verre de même diamètre, haute de 10 cm., à laquelle est fixée le bouchon luté, d'abord en kaolin recouvert d'amiante silicatée, dans la suite en liège fixé extérieurement par du mastic golaz. Cette bague est reliée au tube par un joint en caoutchouc glycérimé, qui tient très bien les vides de l'ordre de quelques centimètres de mercure. Un ballon B servant de volant pour les petites variations de hauteur du niveau de la vapeur de soufre, dues aux irrégularités inévitables de chauffage. Le manomètre M à mercure. La trompe à eau, que l'on sépare au moyen d'un robinet en verre lorsque l'on a atteint le degré de vide désiré. Le tube T est muni à sa partie inférieure d'un calorifuge en amiante C. Les échantillons à chauffer sont placés dans le tube *t* fermé à sa partie inférieure.

De la sorte on a évité les soudures fragiles en verre. Pour supprimer la deuxième cause d'accidents il faut manier l'appareil de la façon suivante : Faire d'abord un vide plus poussé que celui auquel on a l'intention d'opérer. Chauffer très doucement, pour avoir une ascension lente de la vapeur de soufre dans le tube ; le niveau de cette vapeur doit être amené à 2-3 cm. au-dessus de la limite supérieure du calorifuge afin d'avoir de la stabilité dans le régime d'ébullition. Ajuster la pression à la valeur désirée. A partir de ce moment, l'appareil fonctionne sans accidents à craindre de sa part aussi longtemps que l'on veut.

Pour l'arrêter, éteindre le chauffage ; laisser entrer l'air dans le ballon pour rétablir la pression extérieure. Faire glisser la bague en caoutchouc glycérimé le long du tube et enlever ce dernier ; éteindre le soufre qui s'enflamme à l'orifice en le bouchant avec un tampon d'amiante cardée. Cou-

cher le tube de façon que le soufre ne se solidifie pas en canon, mais avec un niveau libre presque parallèle aux génératrices du cylindre. Ceci fait on pourra recommencer le chauffage suivant le même processus. C'est avec cet appareil que nous avons fait nos expériences sur le couple Cu-Zn. Il a l'inconvénient d'être d'un maniement laborieux et de ne pas être à l'abri des accidents dus à la fragilité du verre vis-à-vis des à-coups de chauffage au voisinage de la température ordinaire.

Aussi, dès l'introduction en France du verre Pyrex, verre dont même les soudures résistent très bien aux chocs mécaniques et thermiques, nous avons cherché à l'utiliser. Le bris spontané des soudures et les accidents de chauffage n'étaient plus à craindre. Restait à disposer l'appareil de manière à éviter ceux dus à la transformation allotropique du soufre, sans avoir à le démonter après chaque chauffe. Des expériences préliminaires faites sur des tubes à essai de divers diamètres où l'on avait laissé le soufre se solidifier en canon ne donnèrent pas de différences avec les autres verres. Mais en employant des ballons à fond rond de 10 cm. de diamètre où le soufre solidifié n'occupait pas un volume supérieur à la demi-sphère, on pouvait les chauffer assez violemment (ce qui n'a pas d'inconvénients avec ce verre) pour former une couche liquide contre la paroi, avant que la transformation ne se soit propagée dans la masse. Cette couche liquide protégeait désormais le ballon. Donc, en remplaçant dans notre appareil le tube T par le dispositif de la figure 2, connu dans le commerce sous le nom de *jaquette thermostatique*, en verre Pyrex, on évitait le démontage final à condition d'avoir la précaution de chauffer brusquement au début, jusqu'à fusion du soufre.

L'appareil ainsi disposé est d'une sécurité et d'une fidélité absolument parfaites. La précision avec laquelle la température obtenue reste constante, dépend de celle avec laquelle on conserve la pression intérieure. Nous ne cherchions pas de

constance meilleure que celle au degré près, c'est-à-dire le centimètre de mercure de pression. C'est celle que l'on obtient dans un appareil laissé dans le laboratoire sans surveillance aucune, une fois le réglage préliminaire terminé.

Nous donnons dans la figure 3 la courbe des températures d'ébullition obtenues en fonction de la pression régnant dans l'appareil. Entre 350° et 325° le soufre commence à se condenser à l'état pâteux sur les parois dans la partie supé-

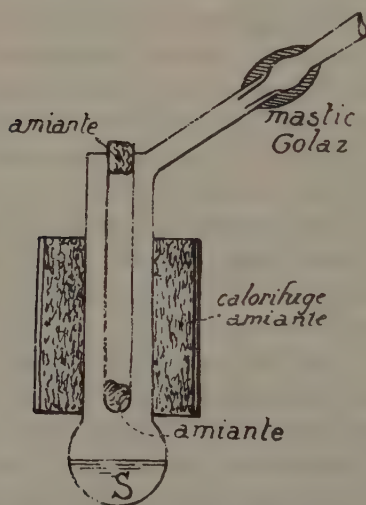


Fig. 2. — Jaquette thermostatique.

rieure du tube et recoule difficilement dans le réservoir du bas. Pour les températures plus basses il reste complètement collé et l'appareil ne peut plus servir.

Pour les très basses pressions il redeviendrait utilisable, théoriquement. Mais la moindre fuite ferait varier la pression dans des proportions relativement considérables ; ceci aurait de plus, vu la forme de la courbe (fig. 3), une influence considérable sur la température d'ébullition. Mieux vaut avoir recours aux autres thermostats.

2. *L'étuve à mercure.* — C'est le même appareil que le précédent ; indifféremment à tube ou à boule, car la question des transformations à l'état solide ne se pose pas. Seul le verre Pyrex en a permis la réalisation à cause des violents soubresauts causés par l'ébullition de ce liquide de grande

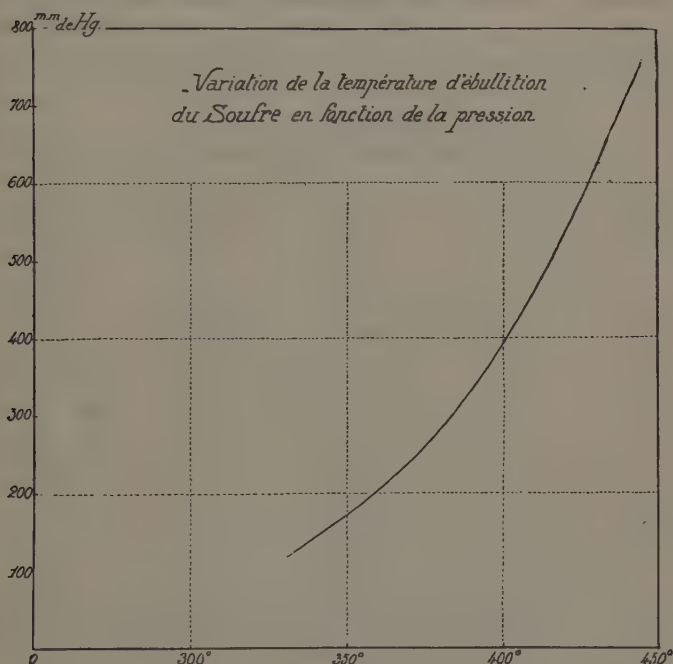


Fig. 3.

densité. Pour les atténuer il est bon de chauffer le vase sur le côté pour que les bulles, au lieu de soulever toute la masse du mercure, glissent le long de la paroi.

Nous donnons dans la figure 4 la courbe des températures en fonction de la pression. Etant donné sa forme, une même variation de pression produit une variation de température moindre que dans le cas précédent.

Là se pose déjà une question que nous n'avons pas signalée

à propos du soufre parce qu'elle n'avait pas dans ce cas une importance susceptible de nous gêner : l'uniformité de répartition de la température. Nous allons y revenir en détail à propos des liquides organiques ; nous ne la signalons que pour indiquer son existence, car dans ce cas la difficulté se résout par un calorifuge approprié. Nous donnons dans la

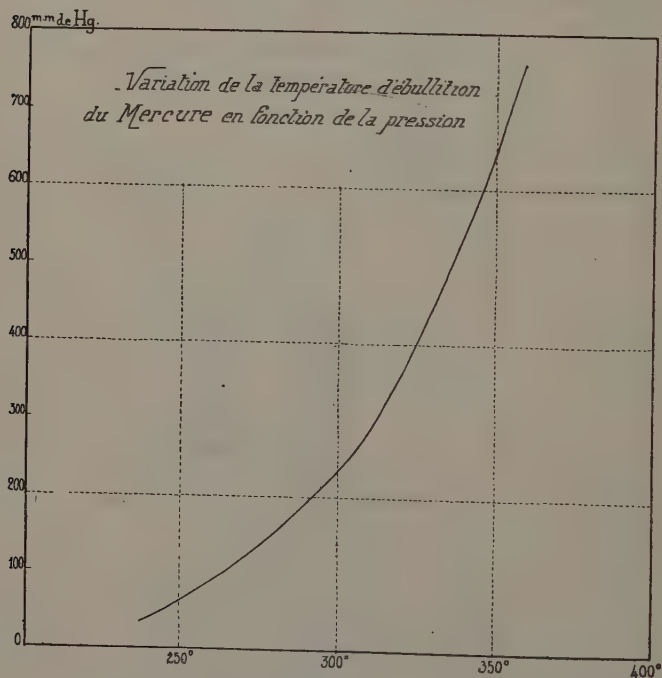


Fig. 4.

figure 5 les deux courbes de répartition des températures, obtenues avec et sans ce calorifuge pour un même niveau de condensation de la vapeur de mercure.

3. *Étuves à liquides organiques.* — Avec les dispositifs que nous venons de décrire, nous pouvons réaliser toutes les températures comprises dans l'intervalle 445° - 240° . Pour continuer nos expériences vers les températures plus basses

en employant des appareils fondés sur le même principe, il nous fallait avoir recours à une gamme de liquides organiques préconisés par un certain nombre d'expérimentateurs. Le premier terme de la série est la quinoléine bouillant à $237^{\circ}5$; plus on va vers les basses températures, plus le nombre de liquides proposés est grand.

Là, à moins d'avoir recours à des appareils de dimensions inacceptables, un dispositif de plus s'impose : la récupéra-

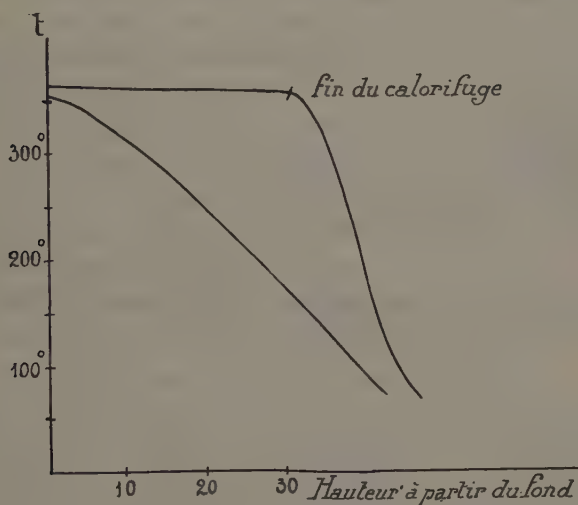


Fig. 5. — Répartition des températures dans le thermostat à vapeur de mercure.

tion des vapeurs par un courant d'eau froide autour des tubes de condensation. Ceci est un gros ennui pour les expériences de longue durée, que l'on est appelé à laisser fonctionner presque sans surveillance. Les canalisations d'eau, en particulier d'eau de Seine, sont sujettes à de forts à-coups de pression : ou bien l'eau risque de s'arrêter pendant l'expérience et l'étuve se vide complètement par distillation du liquide organique, ou bien les caoutchoucs des raccords sautent sous un courant momentanément trop violent. On

amortit ces chocs dans une certaine mesure par une soupape, constituée par un tube latéral plongé dans du mercure, à une profondeur réglable suivant le débit désiré (fig. 6). Malgré cela nous n'avons pu éviter des accidents avec dégâts importants. C'est la raison principale qui nous a fait renoncer à ce système.

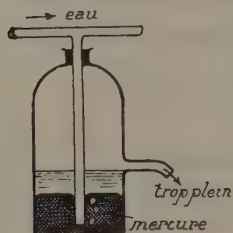


Fig. 6. — Soupape pour à-coups de pression dans les circulations d'eau.

Un deuxième inconvénient est que les corps organiques se décomposent par une ébullition prolongée. Ils se colorent en brun et leur point d'ébullition change progressivement. A titre d'exemple, le nitrobenzène après 24 heures de service tombait de 209° à 168° .

Un dernier écueil très grave et déjà signalé est celui de la répartition des températures. Beaucoup d'appareils (viscosimètres, appareils à mesure de densité de vapeur ou de points critiques, etc.) sont construits en admet-

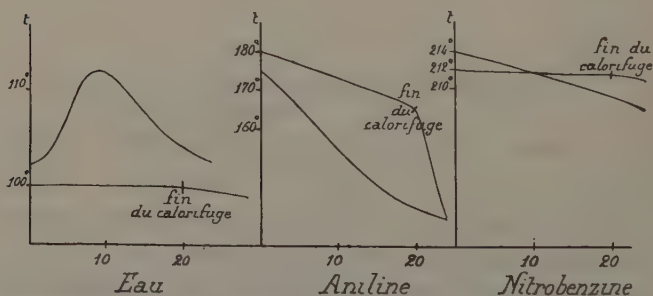


Fig. 7. — Répartition de la température dans quelques thermostats à ébullition de liquides.

tant que toute partie baignée par la vapeur saturée est nécessairement portée au bout d'un certain temps à la température d'ébullition du liquide. C'est entièrement faux.

Nous donnons, dans la figure 7, trois exemples de courbes

de répartition de la température dans une jaquette thermostatique employée successivement sans protection aucune et recouverte d'un calorifuge en amiante, le même dans les trois cas. Le niveau de condensation de la vapeur dans le réfrigérant était le même dans toutes les expériences. L'abscisse de ces courbes est la hauteur comptée à partir du fond du tube laboratoire.

L'on aperçoit aisément la surchauffe dans le cas de l'eau et dans les deux autres cas l'abaissement progressif de température à mesure que l'on s'élève dans la partie baignée par la vapeur; cet abaissement n'est pas toujours supprimé par l'usage du calorifuge.

Ce phénomène est dû sans nul doute au rayonnement, plus ou moins facile à travers la vapeur, de la chaleur qu'elle apporte à l'enceinte. Toutes autres choses égales, ce rayonnement dépend :

a) De la différence de température entre l'intérieur et l'extérieur, élevée à la puissance 4^e, d'après la loi de Stéfán.

b) Des propriétés intrinsèques de la vapeur.

I. Sa perméabilité au rayonnement; autrement dit son spectre d'absorption: c'est le facteur de conservation de la chaleur.

II. Sa chaleur latente de condensation; c'est le facteur d'apport de la chaleur.

En effet ce phénomène est notable surtout pour les liquides à points d'ébullition élevés; mais il dépend nettement de la nature du liquide. Pour le soufre il est à peu près inexistant, peut-être à cause de l'opacité des vapeurs; le mercure et le nitrobenzène, à vapeurs incolores, donnent des résultats moins bons que le soufre, meilleurs que l'aniline qui bout cependant à plus basse température. Certains liquides sont pour cette raison plus ou moins aptes à la thermostatique. Nous n'en avons pas fait l'étude systématique, ayant dû renoncer à ce procédé pour les raisons exposées plus haut;

mais elle devra être faite par toute personne qui s'en servirait pour obtenir des enceintes à température uniforme.

4. *Températures supérieures à 445°.* — Les auteurs qui se sont servis d'appareils à ébullition de zinc ou de cadmium semblent indiquer que l'effet dont nous venons de parler s'accroît rapidement. De plus l'on doit être gêné par l'oxydabilité de ces métaux et par le fait que même en faisant varier la pression, on obtiendra difficilement une gamme ininterrompue de températures. Enfin, à cause de la fusibilité, il faudrait renoncer aux appareils en verre.

Pour toutes ces raisons, nous n'avons conservé que l'usage des étuves à mercure et à soufre, faisant appel pour les autres températures aux thermostats pour fours électriques. C'est avec regret que nous n'avons pu généraliser la méthode des ébullitions de liquides, car les appareils fondés sur ce principe sont d'une facilité de maniement et d'une sécurité de fonctionnement que nous n'avons pas rencontrées ailleurs.

II. — *Le réglage des fours électriques à résistance.*

Les régulateurs pour fours électriques sont généralement⁽¹⁾ des thermomètres à dilatation de liquides, dont le réservoir est placé dans le four. Quand la température s'élève trop, un index de mercure poussé dans un tube vient fermer un contact électrique entre pointes de platine ; le courant établi actionne un relai qui met une résistance supplémentaire en série sur le circuit du four. Quand la température s'abaisse, le phénomène inverse se produit.

Si la température à régler est supérieure à 357°, celle de l'ébullition du mercure, il faut remplacer, dans les réservoirs des thermomètres, le liquide par l'air.

(1) Il a été construit des thermostats fondés sur le maintien à une valeur constante de la résistance électrique des spires chauffantes. Ce sont ces spires qui servent de thermomètre.

L'influence des variations de la pression atmosphérique qui était nulle dans le cas précédent, devient importante à cause de la compressibilité de l'air. Il est nécessaire de l'éliminer.

Un thermostat, monté dans ce but, a été utilisé depuis 1915 au National Physical Laboratory, de Teddington, par Haughton et Hanson (¹). Nous avons décidé de l'essayer. Nous en donnons le schéma dans la figure 8.

a) Sur un réservoir à air en forme de doigt de gant, R, est

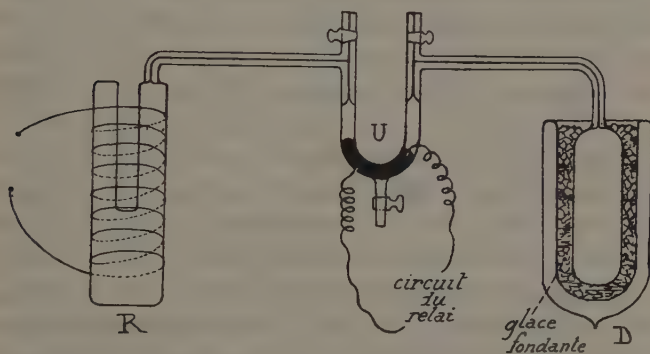


Fig. 8. — Schéma du thermostat de Haughton et Hanson.

enroulée directement la spirale chauffante du four. Le corps est placé dans le fond de la cavité centrale.

b) Ce réservoir est relié par un capillaire à un tube en U muni de trois robinets, qui contient l'index de mercure et les deux contacts en platine. Le robinet du bas sert à remplacer le mercure sans avoir à démonter l'appareil ; les deux autres sont laissés ouverts pendant la mise en marche du four et fermés lorsqu'on a atteint le régime de température désiré. Ce tube en U doit être de diamètre relativement gros (5 à 10 mm.) car, à mesure que le mercure se salit par les étincelles de rupture, il a une tendance à coller aux parois de

(¹) Institute of Metals, 17 septembre 1915 et 19 septembre 1917.

verre; dans un tube capillaire le réglage serait complètement arrêté; dans un tube de gros diamètre, l'appareil fonctionne encore par simple déformation du ménisque.

La quantité de mercure et la position des pointes de platine sont choisies de façon qu'en cas de rupture du réservoir R, ce contact soit fermé dans la position du maximum de résistance électrique dans le circuit principal, une température trop basse amène généralement moins d'accidents qu'une température trop élevée.

L'espace libre au-dessus du mercure doit être suffisant pour que, en cas d'arrêt accidentel du chauffage, il ne soit pas aspiré dans le réservoir chaud. Les espaces nuisibles en sont augmentés; mais la sécurité doit primer toute autre considération.

c) La deuxième branche du tube en U est reliée par un capillaire à une capacité close maintenue à température constante (dans un Dewar rempli de glace fondante) ce qui donne une pression antagoniste invariable.

Cet appareil semble avoir donné de très bons résultats à ses auteurs dans les conditions où ils l'ont employé. Ayant eu avec lui des déboires nous en avons repris l'étude point par point.

1. *Influence de la forme du four et du réservoir.* — En principe, si l'intensité de courant passant dans le four gardait une valeur constante, et si les pertes par rayonnement étaient invariables, la température resterait constante sans qu'il soit besoin d'aucun régulateur. En réalité, par suite des instabilités inévitables de ces deux facteurs ce régime idéal est impossible. On règle l'intensité à une valeur légèrement supérieure à celle qui correspondrait au régime désiré et lorsque la température tend à devenir trop élevée, un dispositif quelconque, par exemple celui que nous avons adopté, fait passer brusquement cette intensité à une valeur légèrement trop faible. Et ainsi de suite. La régulation ainsi comprise est une perpétuelle oscillation dans un intervalle

de température aussi restreint que possible. Si la différence entre l'intensité moyenne de régime et les intensités employées est extrêmement petite, en utilisant le réservoir R de la figure 8, en forme de doigt de gant et avec enroulement directement sur lui, le tout placé dans une enceinte très bien isolée thermiquement, nous aurons le résultat suivant : en supposant qu'au début le réservoir soit à la température de régime et le four au chauffage maximum, la température augmentera légèrement près de la paroi externe du réservoir ; l'excès de température étant faible, se propagera lentement dans la masse d'air et le relai basculera avant que le corps, placé au centre du réservoir, n'ait été atteint par cette vague de chaleur. Et ainsi de suite.

Dans les circonstances où nous opérons, nous étions obligés de donner à cet intervalle d'intensité une valeur assez importante, 10 0/0 de l'intensité totale, pour deux raisons, les variations de température de la salle et le défaut de constance dans la force électromotrice du secteur : il fallait que pour les conditions les plus défavorables, l'intensité maxima soit toujours trop forte et l'intensité minima toujours trop faible. De ce fait il se produisait des vagues de chaleur ou de froid trop intenses, qui se propageaient jusqu'au corps que nous chauffions. L'ensemble R avait une capacité calorifique trop faible. Il faut donc, par la construction du four, donner à cette partie centrale, bien isolée thermiquement, une capacité calorifique en rapport avec l'intervalle d'intensité électrique adopté, ceci pour que l'échauffement soit aussi lent que possible ; il ne faut pas enrouler le four directement sur le réservoir, mais sur un tube de conductibilité calorifique relativement bonne destiné à servir de volant thermique. Cet ensemble doit être alors très bien isolé. Il est difficile de donner des chiffres dans un problème aussi complexe, nous pouvons seulement dire que nous avons obtenu des résultats satisfaisants avec un tube en terre réfractaire de 5 mm. de paroi et 35 mm. de diamètre inté-

térieur. Dans ces conditions l'expérience nous a montré qu'il était inutile de se servir d'un réservoir en forme de doigt de gant (qui restreint de façon gênante l'espace chauffé utilisable) un simple réservoir cylindrique de 30 mm. de diamètre, 100 mm. de long placé à côté du corps donnait d'excellents résultats. Nous avons employé avec un égal succès les réservoirs en silice transparente et ceux en porcelaine vernissée. Nos expériences n'ont pas dépassé 1.100° .

Un dispositif, séduisant au premier abord et qui a d'ailleurs son domaine d'emploi serait le suivant :

Supposons que nous ayions un autre four en série avec le premier et du même type de construction : l'intensité qui le traverse est la même, les variations de rayonnement les mêmes. Si l'on place dans ce four le réservoir du régulateur, l'autre sera contrôlé du même coup.

Ce procédé peut rendre des services : en calculant le four adjoint de façon que sa température ne dépasse jamais 600° on pourra se servir toujours de réservoirs en verre, et même l'utiliser pour régler des fours à des températures auxquelles aucun réservoir ne résisterait.

Outre la dépense d'énergie supplémentaire, il a des inconvénients. Si (et tel était le cas dans nos expériences) l'on a besoin de temps en temps d'ouvrir le four pour retirer un échantillon et le remplacer par un autre, on n'arrive pas à le refermer exactement comme auparavant. Les relations de rayonnement sont changées et le four laboratoire se règle de lui-même à une température différente de la précédente, ce qui occasionne des accidents d'expérience. Nous avons reconnu que le maximum de sécurité était obtenu quand le corps chauffé était aussi voisin que possible du réservoir R.

Cette question une fois résolue, l'appareil essayé nous donnait de bons résultats pour les expériences de durée relativement courte, quelques heures au plus. Dès qu'il fallait le laisser un jour sans surveillance, nous constatons des

déréglements de nos températures. Nous sommes arrivé à reconnaître qu'ils étaient dus aux deux causes suivantes :

1° L'influence des variations de température de la salle sur les autres parties de l'appareil ;

2° Les variations de voltage du secteur.

Elles ne sont pas signalées par les auteurs anglais, sans doute parce qu'elles n'existaient pas dans leur laboratoire.

2. *Influence de la température de la salle.* — Nous avons proscrit l'usage de la glace fondante dans le Dewar D, l'appareil étant destiné à rester trop longtemps sans surveillance. Nous l'avons remplacée par de l'eau à la température moyenne de la salle. La température de cette eau suivait très lentement les variations de celle de la salle : très nettement cependant, surtout en hiver pendant la nuit et les jours de fêtes, où le chauffage du laboratoire était arrêté 1 degré d'augmentation de température de l'eau occasionnait une augmentation de 10° de celle du four à 1000°, par suite de l'accroissement de la pression antagoniste.

Nous avons soumis en même temps à l'expérience un autre appareil où le tube en U et le réservoir D étaient remplacés par le dispositif de la figure 9 ; la deuxième branche du tube en U et la colonne de mercure ont la hauteur barométrique ; on a le vide au-dessus du niveau libre du mercure, l'influence de la pression extérieure est donc éliminée. La branche raccordée au réservoir R peut être capillaire, mais doit avoir une hauteur suffisante pour qu'en cas d'arrêt du chauffage le mercure ne soit pas aspiré dans le réservoir chaud. Cet appareil est un peu moins sensible aux changements de température de la salle et donne des variations en sens contraire, sans doute à cause de la dilatation de la colonne de mercure et de l'air contenu dans l'espace nuisible.

Si dans le dispositif à capacité close on produit dans la salle une variation de température assez brusque pour que

l'eau du Dewar ne soit pas influencée mais seuls le four et le tube en U, on obtient le même résultat que dans le cas précédent : une augmentation de la température du four pour une diminution de celle de la salle. C'est l'influence cette fois prépondérante des espaces nuisibles.

Pour éliminer complètement ces perturbations, nous avons construit un appareil mixte, c'est-à-dire du type de la figure 9

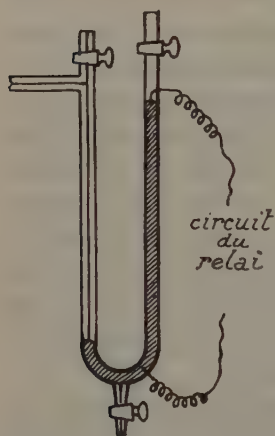


Fig. 9. — Rupteur du relai de notre thermostat.

où la colonne de mercure n'a pas la hauteur barométrique et où la dilatation de l'air emprisonné au-dessus de la surface libre du mercure compense celle du mercure et de l'espace nuisible. Nous pensions pouvoir déterminer une fois pour toutes par le calcul la hauteur à adopter, mais nous avons constaté qu'elle dépendait d'autres conditions que les dimensions du tube en U, sans doute de la capacité du réservoir R, et de la température à laquelle il est porté. Force est de disposer le long de la branche de droite

un certain nombre de contacts en platine et de régler par tâtonnements au moyen du robinet supérieur la quantité d'air et le meilleur contact à choisir pour la température de l'expérience projetée.

Dans nos expériences entre 600° et 800° la hauteur était de 600 mm. On a une latitude assez grande pour le réglage qui nous a donné une compensation absolument satisfaisante.

3. *Influence des variations de voltage du secteur.* — L'influence de ces variations sur un four qui n'aurait pas de régulateur est évidente. D'autre part nous avons déjà signalé cette cause qui oblige à augmenter la différence entre les deux intensités employées avec un régulateur et contraint à

certaines précautions pour éviter les oscillations de température de courtes périodes. Mais, même ces mesures étant prises, l'on conçoit qu'un régime de chauffage constitué par une longue durée d'une intensité à peine supérieure à l'intensité optima suivie d'une courte période d'une intensité nettement trop basse, pourra donner, malgré le réservoir à air, une température résultante différente d'un régime constitué par un long chauffage avec une intensité à peine inférieure à celle qu'il faudrait, suivi d'une courte pointe nettement trop forte. Ce sont les régimes correspondant aux vol-

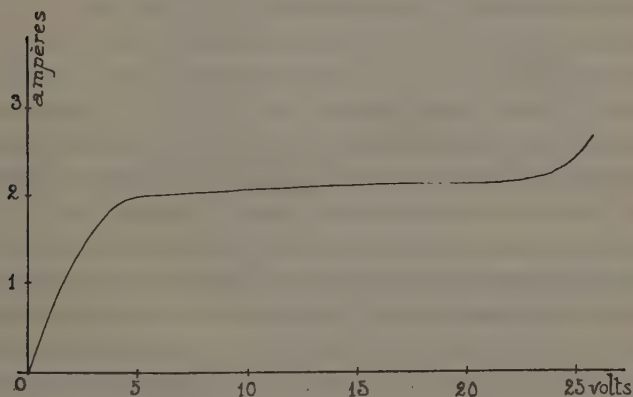


Fig. 10. — Caractéristique des résistances en fer dans l'hydrogène.

tages extrêmes du secteur. Ces perturbations se produisent en effet; il faut supprimer les variations de voltage de ce secteur ou tout au moins les atténuer jusqu'à un point donné.

M. Garvin ⁽¹⁾ a employé comme régulateur d'intensité, sans autre dispositif thermostatique, des résistances de fer dans l'hydrogène, telles qu'elles étaient utilisées dans les lampes Nernst pour éviter l'instabilité de régime due à la

(¹) *Bulletin de la Société de physique*, 1922.

diminution de résistance électrique du filament à température croissante. Ces résistances donnent une courbe de l'intensité en fonction du voltage, représentée par la figure 10, et caractérisée par le fait que quand ce voltage varie de 7 à 21 volts, l'intensité varie de 2 ampères à 2,2. Il y a donc un palier très marqué dû à la transformation allotropique du fer α en fer γ .

En supposant en première approximation que ce palier soit absolument horizontal, si l'on met une de ces lampes en série avec un four en réglant le circuit de manière qu'il y ait 14 volts aux bornes de cette lampe, le voltage du secteur pourra varier de 7 volts en plus ou en moins sans qu'il se produise la moindre variation d'intensité.

En réalité le palier de la courbe n'est pas absolument horizontal puisque l'intensité varie de 2 A. à 2,2 A. Nous avons constaté expérimentalement et expliqué par le calcul que si l'on met une telle lampe en série avec un four il se produit un partage des variations du voltage entre le four et la lampe, partage qui dépend du rapport entre la f. e. m. aux bornes de la lampe et la f. e. m. répartie sur le reste du circuit. Ainsi, utilisée sur le secteur de 110 volts elle n'absorbe que la moitié des variations de voltage. En faisant la discussion complète du problème on constate que lorsque la proportion de ces lampes dans le circuit augmente, les variations d'intensité consécutives à celles du voltage diminuent mais ne deviennent jamais nulles. Dans la pratique, avec le thermostat que nous employions, une constance à 3 ou 5 o/o près de la f. e. m. aux bornes du four nous suffisait. Un calcul élémentaire et la connaissance des irrégularités du secteur Parisien (environ 20 o/o) nous ont montré qu'avec des batteries de deux de ces lampes en série, nous obtiendrions la régularité désirée. L'expérience en tous points a confirmé nos conclusions.

La figure 11 donne le schéma du montage électrique à employer. L est la batterie de lampes, R et R' des rhéostats

de réglage respectivement en série et en dérivation avec le four F, r et r' des petites résistances qui sont alternativement court-circuitées par la bascule du relai et déterminées de façon à changer l'intensité I dans le four de la quantité désirée sans altérer la valeur de la résistance du circuit total extérieur aux lampes.

Pour mettre en marche les fours on règle R et R' de manière à obtenir en I l'intensité désirée et en V la valeur

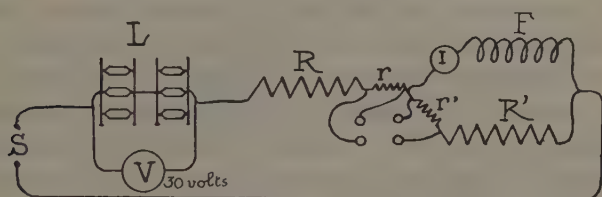


Fig. 11. — Schéma du montage électrique du four, avec résistances en fer dans l'hydrogène comme palliatif aux variations de tension du secteur de distribution d'électricité.

30 volts au moment du voltage moyen du secteur. Le reste du thermostat se manie comme auparavant. Il suffit, tous les quelques jours, de réajuster R et R' à cause du vieillissement des lampes.

Après les modifications que nous avons décrites aux paragraphes 1, 2 et 3 nous avons obtenu avec notre thermostat un réglage des températures jusqu'à 1.100° à 1 o/o près pendant des expériences qui duraient jusqu'à un mois. Ce résultat nous suffisait étant donné l'importance des perturbations d'autres natures que nous décrirons dans la suite.

B. — LES TROMPES À VAPEUR DE MERCURE, FONCTIONNANT AVEC VIDE PRÉLIMINAIRE PEU AVANCÉ

Nos premières expériences tentées avec plein succès sur le couple de métaux cuivre-zinc, avaient été faites en tubes de verre scellés, préalablement évacués d'air jusqu'à un degré de

vide inférieur au $1/1.000$ de mm. de Hg au moyen d'une pompe de Gaëde à tambour de porcelaine. A la suite d'une avarie survenue à cette dernière, ne pouvant la remettre en état faute de relations avec le constructeur, nous nous étions contenté de faire dans nos tubes le vide de la trompe à eau, les trompes à chute de mercure ayant un débit trop faible, ce qui retardait considérablement nos expériences.

Nous eûmes alors dans nos expériences une suite d'échecs que nous finîmes par localiser dans cette cause ; il fallait que, dans certains cas tout au moins, nos expériences fussent faites en tubes scellés évacués au $1/1.000$ de mm. de Hg.

Nous nous sommes adressé aux trompes à vapeur de mercure, inventées par Gaëde et Langmuir et dont l'existence commençait à se faire connaître en France. D'après le mémoire de Langmuir ⁽¹⁾ nous fîmes construire quelques-uns de ces appareils dont le schéma est donné dans la figure 12. Un réservoir R contient une mince couche de mercure. Ce réservoir chauffé constitue le générateur de vapeur de mercure. Cette vapeur monte dans le tube T, passe à travers l'ajutage A, se condense le long des parois du tube B qui est refroidi par un courant d'eau froide, retombe en C et de là dans le réservoir R par un col de cygne. On fait un vide préliminaire par le tube D et le vide final est obtenu dans les récipients reliés à la canalisation E.

Ces appareils sont en verre Pyrex. La forme des ajutages était dite à peu près indifférente ; le vide préliminaire nécessaire à l'obtention des vides finals des tubes à rayons X, était de $1/20$ de mm. de Hg environ. En combinant deux de ces appareils, de manière que le vide final de l'un soit le vide préliminaire de l'autre, on pouvait opérer avec un vide préliminaire de 20 mm.

Effectivement un appareil ainsi compris nous donna d'abord satisfaction avec le vide préliminaire de la trompe à

⁽¹⁾ *Journ. of the Franklin Institute*, déc. 1916.

eau. Au bout d'un certain temps, nous eûmes des échecs, dont nous trouvâmes la cause dans le vide obtenu avec la trompe à eau, qui, par suite de la chaleur (on était en juin 1921) descendait au-dessous de 30 mm. de Hg.

Force nous fut de faire de la question une étude méthodique en prenant successivement les trois facteurs suivants

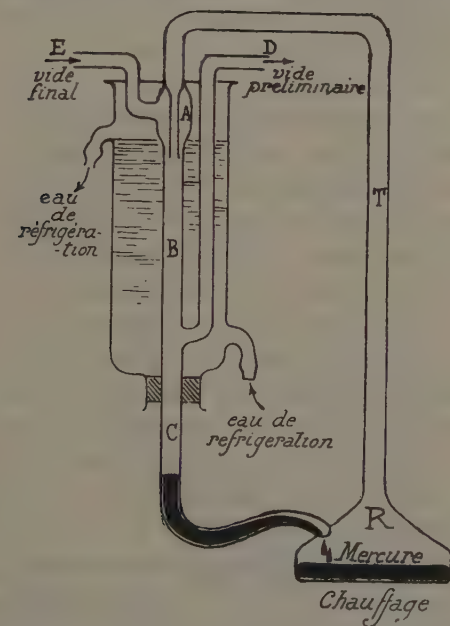


Fig. 12. — Schéma de la trompe à vapeur de mercure.

auxquels nous avons reconnu une influence prépondérante :

1. Le débit de vapeur de mercure.
2. Le vide préliminaire.
3. La forme de l'ajutage de la trompe.

1° Le débit de vapeur de mercure est fonction de l'intensité avec laquelle on chauffe le réservoir R. Cette intensité se mesure par la hauteur à laquelle s'élève la colonne du mer-

cure condensé dans le tube C au-dessus du col de cygne. Quand cette hauteur varie de zéro à une certaine valeur optima, le vide final obtenu va en s'améliorant. Si l'on dépasse ce débit, le vide final s'altère par suite du reflux de la vapeur de mercure vers la canalisation E. Ce dernier phénomène est d'autant plus marqué que le vide préliminaire est meilleur ; quand il est de l'ordre du $1/50$ de mm., le vide obtenu en E peut lui être inférieur.

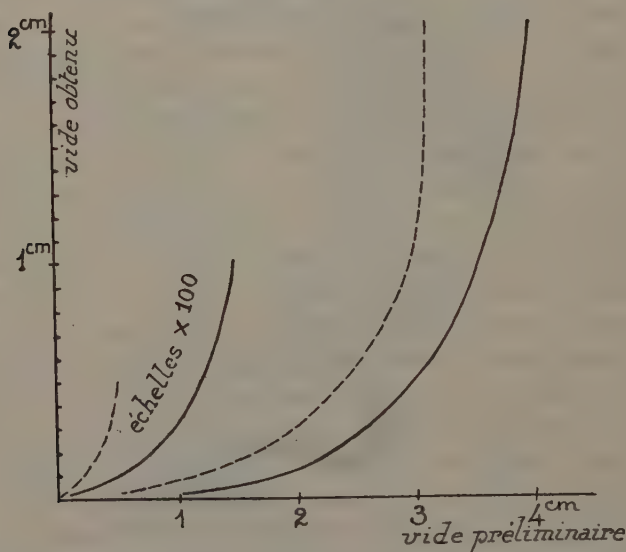


Fig. 13. — Caractéristique du vide obtenu avec les trompes à vapeur de mercure, en fonction du vide préliminaire.

Pour des vides préliminaires de l'ordre de la fraction de mm. de Hg, la hauteur optima dans le tube C est de 2 à 3 cm. ; pour les vides de 4 cm. de mercure de l'ordre de 10 à 12 cm.

2° La courbe représentant les variations du vide final obtenu en fonction du vide préliminaire est donnée dans la figure 13. On voit qu'il varie rapidement avec celui-ci. Nous

donnons sur ce dessin le résultat des essais faits avec deux trompes fabriquées en même temps et qui, à vue d'œil, paraissaient identiques. On voit que pour les bons vides préliminaires la forme de l'ajutage n'a pas d'influence sur le vide final, ainsi que l'indique Langmuir; mais, pour les vides préliminaires supérieurs au mm., cette influence est très importante même pour de petites différences dans la fabrication. Dans toutes ces expériences, le vide final était mesuré avec une jauge de MacLeod donnant le $1/1.000$ mm.

3° La forme de l'ajutage le plus général serait difficile à définir numériquement. Pour rester dans des dispositions faciles à mesurer et à construire, nous nous sommes borné à considérer ceux formés par deux tubes cylindriques de diamètres différents, pénétrant l'un dans l'autre sur une certaine longueur. Nous avons de la sorte trois variables numériques à notre disposition :

- a) L'enfoncement des tubes l'un dans l'autre.
- b) La différence relative de diamètre des deux tubes.
- c) La valeur absolue du diamètre de ces tubes.

Nous pouvons à peu près résumer le résultat de notre étude de la façon suivante :

a) Si le tube fin n'est pas assez enfoncé dans l'autre il y a une tendance de la vapeur de mercure à refouler vers le tube à évacuer. S'il est trop enfoncé les résultats deviennent mauvais, sans doute à cause d'une résistance de frottement. La valeur optima de la profondeur semble être celle du diamètre du tube intérieur.

b) Même remarque pour les différences relatives de diamètre. Si elles sont trop grandes, le mercure reflue vers la canalisation à évacuer; si elles sont trop petites il y a des frictions retardatrices. L'espace annulaire doit avoir pour épaisseur environ le $1/5$ du diamètre du petit tube.

c) En ce qui concerne le diamètre absolu des tubes, d'après la théorie de la circulation des gaz raréfiés dans les canalisations, celles-ci doivent être d'un diamètre d'autant plus

gros que le vide préliminaire est meilleur; le débit de la trompe en sera augmenté. Pour les vides préliminaires de l'ordre du $1/50$ de mm. on peut prendre facilement 2 cm. de diamètre pour le tube le plus fin.

Pour le vide préliminaire des trompes à eau nous avons adopté 5 mm.

Nous n'avons étudié que des ajutages faits avec des tubes cylindriques, il est donc possible que d'autres formes plus compliquées donnent pour les mauvais vides préliminaires de meilleurs résultats que ceux que nous avons obtenus.

Aucune des formes d'ajutages étudiées par nous n'ayant donné un vide meilleur que le 1 mm. pour 2 cm. de vide préliminaire, nous avons cherché à faire le plan de trompes doubles, c'est-à-dire de deux ajutages fonctionnant en série l'un sur l'autre mais montés sur un même réservoir de façon à n'avoir qu'un chauffage à régler. Pour obtenir dans l'ajutage côté bon vide un débit de vapeur optimum réglé automatiquement lorsqu'il est également optimum dans l'autre ajutage, nous avons donné au tube intérieur de l'ajutage bon vide la forme conique représentée dans la figure 14 et destinée à réduire la vitesse de la vapeur d'une quantité facile à calculer d'après le rapport des sections à l'entrée et à la sortie.

Nous avons construit deux trompes différant seulement par leur second ajutage et dont les cotes sont données dans la figure 14.

La première, où le débit est calculé de façon à être le même dans les deux branches nous donne un vide de $1/1000$ mm. de mercure pour un vide préliminaire de 38 mm. de Hg. L'autre, où le débit est nettement diminué dans la seconde branche, donne ce vide pour 20 mm. de vide préliminaire; mais d'après la grosseur de la bulle d'air restant renfermée dans le haut de la jauge de MacLeod au moment de la mesure, il semble que, dans des conditions identiques, ce vide obtenu soit meilleur avec celle-ci qu'avec la première;

sans doute à cause de la possibilité d'avoir des canalisations de plus gros diamètre.

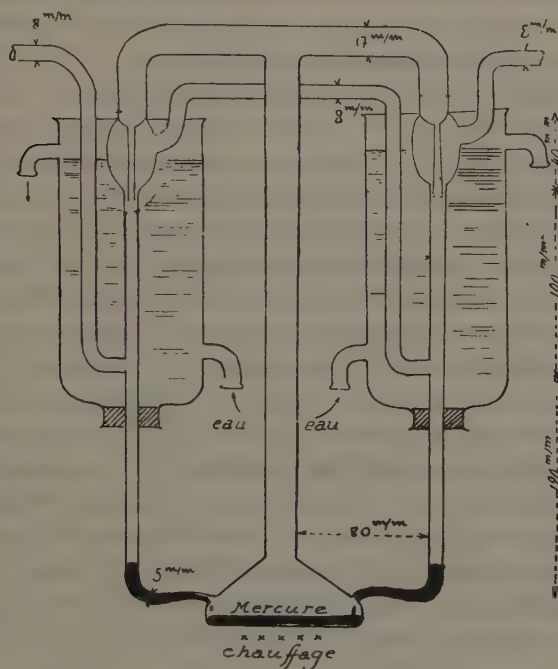


Fig. 14. — Plan schématique de la trompe double à vapeur de mercure.

Cotes des ajutages.

1 ^{re} trompe		2 ^e trompe	
1) Côté bon vide		1) Côté bon vide	
Ajutage conique		Ajutage conique	
Diamètre intérieur du		1 mm.	
tube d'arrivée . . .		10 mm.	
Entrée dans le gros tube.	5 mm.	5 mm.	
Épaisseur annulaire	1 mm.	1 mm.	
2) Côté vide préliminaire		2) Côté vide préliminaire	
Ajutage cylindrique		Ajutage cylindrique	
Diamètre intérieur.	3 mm.		
Entrée dans le gros tube.	5 mm.		
Épaisseur annulaire	1 mm.	le même que l'autre trompe	

En ce qui nous concerne, la première répondait mieux à nos besoins, étant donné que le vide fourni par la trompe à eau peut être plus mauvais que 20 mm. Mais, pour les per-

sonnes qui seraient sûres de leur vide préliminaire et qui voudraient des vides finals très poussés, il peut y avoir avantage à employer la seconde, ou une trompe dont le second ajoutage aurait une forme intermédiaire.

Faisons remarquer avant de terminer, que, dans certains cas, l'on peut désirer recueillir les gaz dégagés par une réaction chimique, dans une capacité préalablement vidée avec cette trompe. Entre la trompe à eau et celle à mercure l'on peut disposer un flacon dont le fond est constitué par du mercure qu'on déplace à volonté par un vase communicant situé plus ou moins haut. Avant l'opération on fermera la communication avec la trompe à eau et l'on entretiendra le vide préliminaire au fur et à mesure du dégagement de gaz en abaissant le fond de mercure du flacon. Pour recueillir une grande quantité de gaz sous un faible volume et même pour que cette opération soit praticable, il y a avantage à ce que la trompe à mercure fonctionne sous le vide préliminaire le plus mauvais possible ; réalisable à 38 mm. de vide préliminaire, elle nous paraît impossible à 1/50 de mm.

D'où un intérêt supplémentaire de ces trompes fonctionnant sous un mauvais vide préliminaire.

CHAPITRE II

Expériences qualitatives.

COUPLE CUIVRE-ZINC

Nous allons insister spécialement sur cet exemple, afin de montrer le genre de difficultés que l'on rencontre dans l'étude de ce phénomène ; nous nous contenterons pour les autres cas de donner les résultats saillants.

Au début, cherchant avant tout à réaliser des expériences positives, nous avons choisi ce couple comme particulièrement favorable. Le cuivre et le zinc donnent plusieurs alliages homogènes intermédiaires ; il y a du côté du cuivre

une solution solide limite α très accentuée. Le schéma du diagramme thermique est donné dans la figure 15. Si la pénétration mutuelle se fait par réaction chimique ou diffusion dans des solutions solides, elle aura ces deux possibilités en plus du processus qui serait commun à tous les métaux.

De plus, dans les alliages α préparés par fusion, l'on n'observe jamais à l'examen microscopique, des solutions solides non homogènes comme dans le bronze d'étain. Ceci indique (mise à part l'hypothèse d'une surfusion) que la durée du refroidissement suffit pour permettre l'homogénéisation des couches successives de composition variable, déposées sur les premiers cristaux formés. Le zinc doit être *très* mobile dans ces alliages.

Enfin, comme le zinc bout vers 900° , sa tension de vapeur est certainement l'une des plus fortes parmi celles des métaux. Cette circonstance doit pouvoir pallier aux imperfections possibles des contacts entre les deux métaux.

1. *Expériences préliminaires et tâtonnements relatifs aux contacts.* — Nous avons préparé nos premiers échantillons de la manière suivante : dans une lingotière cylindrique de 5 mm. de diamètre nous avons coulé :

- | | |
|----------------------------------|---------------------------------|
| a) Du cuivre pur ; | c) Du laiton β homogène ; |
| b) Du laiton α homogène ; | d) Du laiton γ homogène. |

Nous avons découpé des petits cylindres hauts d'environ 1 cm. et les avons sciés en deux parties égales suivant la longueur ; le laiton γ dur et fragile s'est heureusement brisé de lui-même. Nous avons poli les faces planes ainsi obtenues jusqu'au poli spéculaire.

Dans un petit tube à essai en verre de 6 mm. de diamètre intérieur nous avons fondu du zinc à la flamme d'un bec Bunsen ; à la surface libre nous mettions une couche de chlorure de zinc fondu pour servir de décapant. A une température aussi peu supérieure que possible à celle du point de fusion du métal, nous avons plongé les demi-cylindres de

laiton, à travers la couche de décapant, dans le zinc, de manière à les recouvrir complètement et nous avons refroidi rapidement en retirant le verre de la flamme. Après complet refroidissement nous avons brisé les tubes en verre; nous avons dégagé à la lime les bases des cylindres, nous les avons

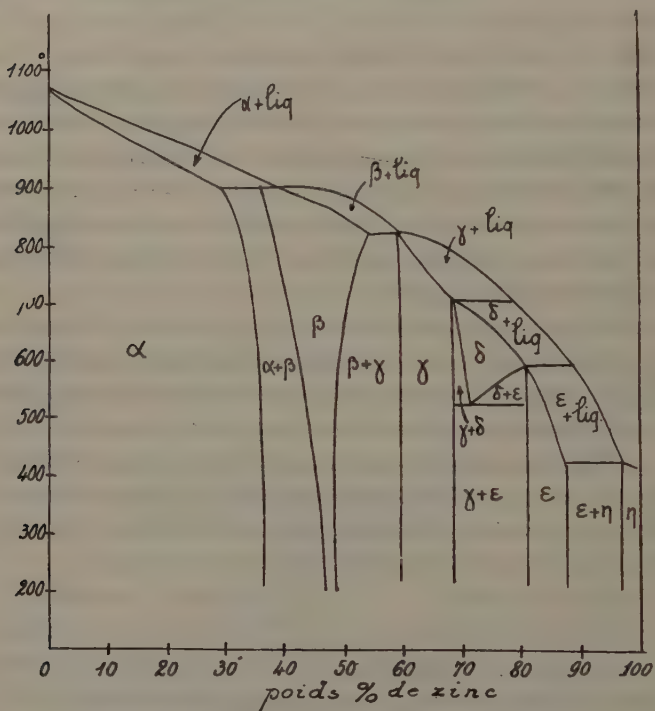


Fig. 15. —Diagramme thermique du couple cuivre-zinc.

polies et regardées au microscope. Le contact était excellent : entre le zinc et l'autre métal on apercevait une couche extrêmement mince d'un alliage intermédiaire. L'un des cylindres de chaque type a été gardé comme témoin et les échantillons placés dans un tube de verre que nous avons scellé après y avoir fait à la pompe de Gaede à tambour le vide du 1/1.000 de mm. de Hg, mesuré à la jauge de Mac Leod. Le tube a

été mis dans le thermostat à vapeur de soufre et chauffé pendant 43 heures à 400°.

Après ce traitement nous avons poli et examiné la section de ces échantillons. Chacun révélait une pénétration importante.

Dans le cuivre elle était environ de 1 mm. Il y avait différentes zones paraissant toutes homogènes.

Dans le laiton α l'on observait à peu près le même résultat.

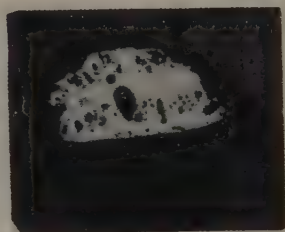
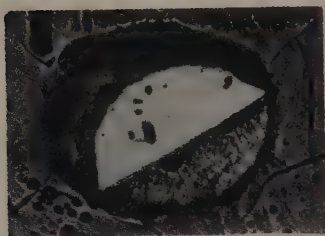
Dans β la pénétration semblait être plus importante encore et uniquement constituée d'alliage blanc de laiton γ (étant donné sa fragilité au polissage).

Dans γ la pénétration semblait avoir gagné tout l'échantillon et être constituée par du laiton ϵ , plus riche en zinc et moins fragile (Voir Photographies 16 et 17).

Pour étudier plus facilement le phénomène, des expériences de plus longue durée furent décidées. Nous craignons, si nous avons conservé la même technique de contacts d'être amené à des dimensions d'échantillons exagérées. Nous avons essayé d'assurer le contact entre deux cylindres de cuivre et de zinc, par une de leurs bases. Pour cela, nous avons poli l'extrémité d'un cylindre de cuivre et l'avons trempée dans un tube de verre rempli comme précédemment de zinc fondu recouvert de décapant. Tout le zinc qui dépassait le plan de base a été enlevé à la lime, afin que le contact n'ait lieu que par cette dernière. Nous avons poli une petite surface plane parallèle aux génératrices du cylindre pour nous assurer que le contact était bon. L'échantillon a été placé dans un tube de verre, évacué et scellé de la même manière; pendant cette opération nous avons vu la surface polie du cuivre se ternir puis se recouvrir de couleurs des lames minces, sur environ 5 mm. de distance à partir de la surface de séparation des métaux.

D'après les résultats de nos expériences ultérieures, qui ont toujours mis en évidence une action des vapeurs de zinc, à chaud, sur toute la surface libre du cuivre, il est probable

que c'est déjà la première manifestation de cette action, qui commence à froid, si l'atmosphère du tube est suffisamment raréfiée pour permettre à la vapeur de zinc de se propager par diffusion. Dans certains cas nous obtenions des bandes d'alliages de natures différentes qui s'étendaient sur une très faible épaisseur à la surface libre du cuivre, jusqu'à 1 cm. environ de la limite de séparation et venaient se raccorder au contact des deux métaux comme des pelures d'oignon. Dans certains cas, l'action de la vapeur d'un métal peut donc s'exercer jusqu'à une distance relativement importante.



Première expérience sur le couple Cu-Zn.

Fig. 16. — Section d'un demi-cylindre de cuivre enrobé dans du zinc par coulée. Le tout inclus dans la gomme laque. $\times 5$.

Fig. 17. — Le même chauffé deux jours à 400° . Noyau de cuivre entouré de laiton γ , ϵ et η . $\times 5$.

Nous avons chauffé ce tube en verre comme précédemment, mais à la fin de l'expérience, nous avons constaté que l'échantillon s'était brisé net à la surface primitive de contact des deux métaux. Il n'y avait, à l'examen microscopique, aucune trace de pénétration mutuelle. Il est probable que la rupture s'était produite dès l'échauffement par suite des différences dans les coefficients de dilatation.

Le mode de fixation n'était pas suffisamment solide. Nous avons alors essayé le suivant :

Sur la base de cylindres de cuivre, hauts de 20 mm. et de 8 mm. de diamètre, nous avons percé avec une mèche des

trous de 5 mm. de diamètre et 5 mm. de profondeur. Nous avons chauffé ces cylindres à même la flamme d'un bec Bunsen en les tenant avec des pinces. Dans le trou nous fondions un morceau de chlorure de zinc pour décaper, puis y projetions un petit morceau de zinc en grenaille. Celui-ci fondait rapidement; nous agitions quelques secondes avec une petite baguette de verre et refroidissions rapidement par immersion dans l'eau. Un certain nombre de ces échantillons ainsi préparés ont été traités comme les précédents. Après l'expérience, l'on ne voyait aucune pénétration à l'examen micrographique. Parfois le zinc sautait au polissage et l'on voyait sur l'ancienne surface de contact une couche blanche, sans doute d'oxyde de zinc, qui séparait hermétiquement les deux métaux l'un de l'autre. Sans doute l'oxyde de zinc qui se forme quand on fond du chlorure de zinc toujours difficile à dessécher complètement, n'adhère pas après les surfaces ayant le poli spéculaire (d'où le succès de nos premières expériences), mais se colle au contraire contre les parois incomplètement polies du trou foré dans le cylindre de cuivre.

Nous avons essayé de supprimer la fusion du zinc. Le trou a été foré avec une mèche très propre, l'extrémité d'un petit cylindre de zinc limée avec soin; puis, saisissant ce dernier avec des pinces pour ne pas risquer de le graisser par le contact des doigts, nous l'avons entré à force dans le trou en le poussant à coups de marteau avec une tige de fer.

Ce procédé nous a donné plein succès : résultats positifs et très réguliers. C'est celui que nous avons adopté désormais, non seulement pour les expériences avec le couple cuivre-zinc, mais encore pour toutes les expériences ultérieures avec le Cu sauf dans quelques cas particuliers (Cu natif — Zn; laiton $\alpha + \beta$ -Zn) où nous n'avions pas un échantillon de Cu de la forme désirée et avons eu recours à la technique de nos premières expériences, qui donne d'ailleurs, après chauffage, des résultats identiques à ceux de la nouvelle.

Dans certaines expériences, les pénétrations mutuelles, au

lieu de se faire tout le long de la surface de contact se produisaient seulement suivant quelques îlots privilégiés. Nous avons fini par en découvrir la cause dans le fait, signalé au chapitre précédent, que par suite d'une avarie survenue à notre pompe de Gaede, nous avons continué nos expériences en nous contentant du vide de la pompe à eau. Nous l'avons montré en préparant simultanément des échantillons identiques, les plaçant dans des tubes évacués différemment et les chauffant ensemble dans le thermostat. Les photographies 18, 19, 20, 21, montrent que ce phénomène se produit non seulement au-dessous mais même au-dessus du point de fusion du zinc. Par comparaison avec les échecs précédents, ce phénomène est dû sans doute à la présence d'une très légère couche d'oxyde de zinc, qui se forme quand on chauffe à une certaine température dans une atmosphère insuffisamment ratifiée. Ce fut l'origine de notre travail sur les trompes à vapeur de mercure.

2. *Expériences à 400°* ⁽¹⁾. — Arrivés là, nous pouvions procéder à des expériences de plus longue durée pour élucider le point qui nous intéressait, savoir la nature de la pénétration.

Nous avons d'abord constaté que l'épaisseur de la pénétration n'augmentait pas proportionnellement au temps mais beaucoup plus lentement et nous nous sommes contentés d'une largeur de 3 mm. environ pour y faire nos observations. L'expérience avait duré 10 jours.

Le sciage et le polissage présentaient certaines difficultés, car l'un des constituants intermédiaires formés entre le zinc et le cuivre est essentiellement fragile, de sorte qu'au cours de ces opérations, non seulement l'on fait sauter des cristaux entiers de ce corps, mais on décolle parfois complètement la partie riche en zinc du reste de l'échantillon.

Le réactif, employé pour l'attaque superficielle prélimi-

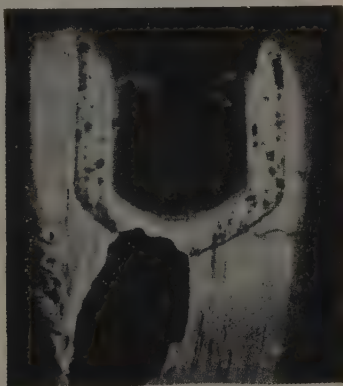
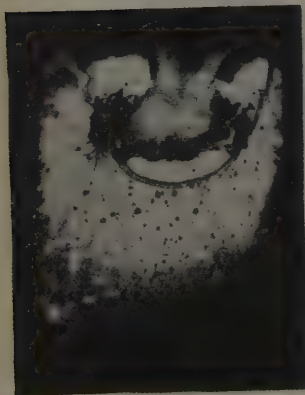
⁽¹⁾ Voir *Comptes Rendus Ac. Sc.*, t. CLXXI, p. 108 (1920).



Influence des gaz. Section longitudinale des cylindres de Zn englobés dans du Cu, chauffés 2 jours à 418°.

Fig. 18. — Vide de la trompe à eau.
Pénétration irrégulière. $\times 5$.

Fig. 19. — Vide inférieur au 1/1000 de mm. de Hg. Pénétration régulière. Le zinc a été arraché du reste de l'échantillon au cours du polissage. $\times 5$.



Influence des gaz. Section longitudinale des cylindres de Zn englobés dans du cuivre chauffés 2 jours à 430°.

Fig. 20. — Vide de la trompe à eau.
Pénétration irrégulière. $\times 5$.

Fig. 21. — Vide de la trompe à vapeur de mercure. Pénétration régulière. L'alliage binaire de zinc a sauté au polissage. Au centre de l'échantillon une souf-
fure. $\times 5$.

naire à l'examen au microscope, était le perchlorure de fer acide utilisé habituellement pour l'étude des laitons riches en cuivre. Les attaques étaient délicates. D'abord, les réactifs convenant aux alliages riches en cuivre donnent de mauvais résultats sur ceux riches en zinc et réciproquement. De plus, au voisinage des lignes de séparation, il y avait des zones atteignant parfois 1 mm. d'épaisseur protégées de l'attaque par des phénomènes sans doute d'ordre électrolytique. Ceci rend difficile, sinon impossible, la détection des solutions solides de composition variable dans les seuls endroits où elles risquent d'exister. Ce phénomène s'est produit dans tous les couples de métaux que nous avons étudiés.

L'examen microscopique proprement dit révèle très nettement trois zones intermédiaires entre le zinc et le cuivre.

La première à partir du zinc est certainement le constituant ϵ . Au polissage elle ne se distingue pas du zinc ayant à peu près même dureté et même couleur que lui. Mais après l'attaque au perchlorure, elle reste brillante, tandis que le zinc se ternit complètement. Son épaisseur est d'environ 1,2 mm.

La seconde est le constituant γ facilement reconnaissable à sa dureté et sa fragilité. Les cristaux arrachés au polissage lui donnent au microscope un aspect spongieux. Son épaisseur est d'environ 1,5 mm. La photographie 22 montre la région du zinc et de ces deux constituants.

Entre γ et le cuivre rouge, se trouve une zone bien délimitée, de couleur jaune d'or. S'agissait-il du constituant β ou de la solution solide α saturée de Zn? Même dans les filiations obtenues par superposition des métaux fondus, la transition du jaune au rouge est très brusque. Dans les travaux les plus récents β était considéré non pas comme un constituant homogène, mais comme un eutectoïde non résolu sous le microscope. Nous avions l'idée préconçue, qui s'est trouvée vérifiée dans la suite, que seuls pouvaient se former par contact à l'état solide, des combinaisons définies ou des

mélanges isomorphes. En examinant avec plus de soin des échantillons provenant de nos toutes premières expériences, c'est-à-dire ceux constitués par les couples Cu-Zn, laiton α -Zn, laiton β -Zn, nous remarquâmes que cette zone existait dans les deux premiers mais pas dans le troisième. C'était une présomption en faveur de la formation de β sans être une

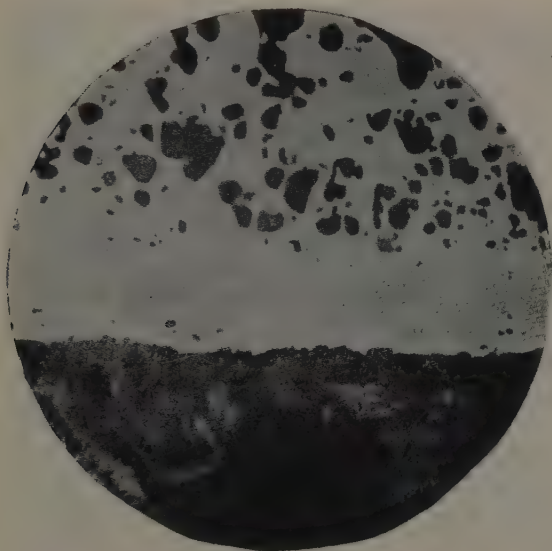


Fig. 22. — Cu-Zn. 2 jours à 400°, zones à partir du bas :

- 1) Zinc. Cristaux noir et gris.
- 2) Laiton α . Blanc uni.
- 3) Laiton γ . Aspect spongieux.

$\times 25$.

preuve, la solution α qui nous avait servi de matière première n'était pas saturée de Zn. Pour lever le doute nous avons recouvert de zinc un laiton $\alpha + \beta$ et l'avons soumis au mode d'expérience habituel. Cette zone jaune se trouva exister et se raccordait par endroits aux flots de β (photogr. 23).

Nous en avons conclu que β était, à cette température tout au moins, un constituant défini et non pas un eutectoïde non résolu.

Pour les raisons exposées plus haut, nous n'avons pu mettre en évidence de façon certaine à cette température une solution α de composition variable.

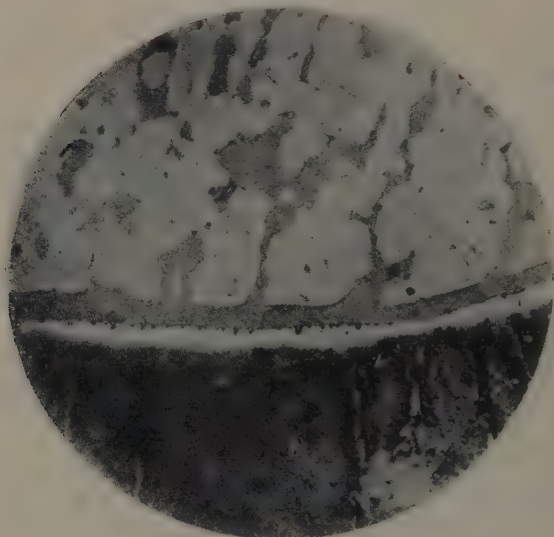


Fig. 23. — Laiton $\alpha + \beta$ — Zn. 2 jours à 400°. Zones à partir du bas :

- 1) Laiton γ . sombre avec rebord blanc (protection électrolytique).
- 2) Liseré de β , se raccordant avec les flots du laiton $\alpha + \beta$.
- 3) Laiton $\alpha + \beta$.

$\times 170$.

Pour voir si cette pénétration mutuelle se produit non seulement dans un métal ordinaire, mais aussi dans l'intérieur d'un réseau cristallin, nous avons choisi un octaèdre de cuivre natif d'environ 5 mm. de côté, l'avons scié en deux et soumis à cette expérience. Nous pensions avoir affaire à un seul cristal ; en fait, ce polyèdre est formé par l'accroissement de plusieurs cristaux. L'érouissage par les outils servant au

polissage produit en outre des petits macles de glissement (photogr. 24). Mais la plupart des cristaux ont tout de même plusieurs millimètres de côté et sont très bien visibles au microscope. Cette expérience donna exactement le même résultat que les autres. La pénétration mutuelle se produit donc aussi bien aux dépens des réseaux cristallins.

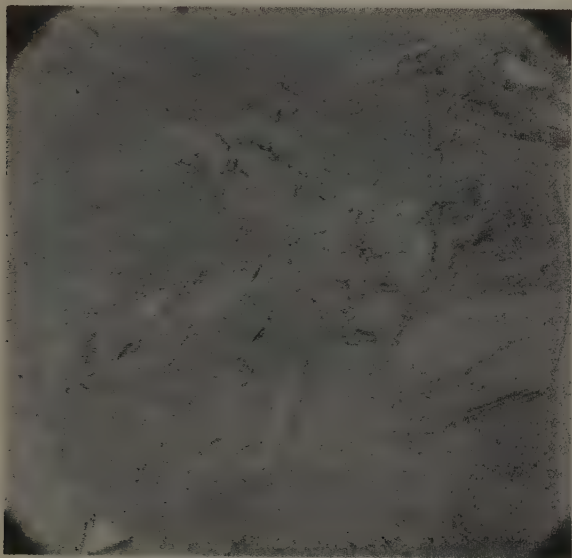


Fig. 24. — Cuivre natif. Macles de glissement
 $\times 72$.

Afin de nous rendre compte rapidement s'il y a une grande différence dans la vitesse de propagation quand la proportion de zinc varie dans le laiton, nous avons recouvert de zinc une filiation s'étageant depuis le cuivre jusqu'au laiton β et l'avons chauffée comme d'habitude. Il y a certainement une augmentation de la largeur du γ formé quand on se rapproche de β . Mais l'expérience faite sous cette forme n'est pas assez précise pour permettre des conclusions quantitatives.

La formation de tous ces constituants et la variation, évidemment discontinue, de composition d'une zone à l'autre, semble indiquer que cette pénétration mutuelle est due à des réactions chimiques, donnant naissance à des composés définis qui se dissolvent entre eux et diffusent les uns à travers les autres.

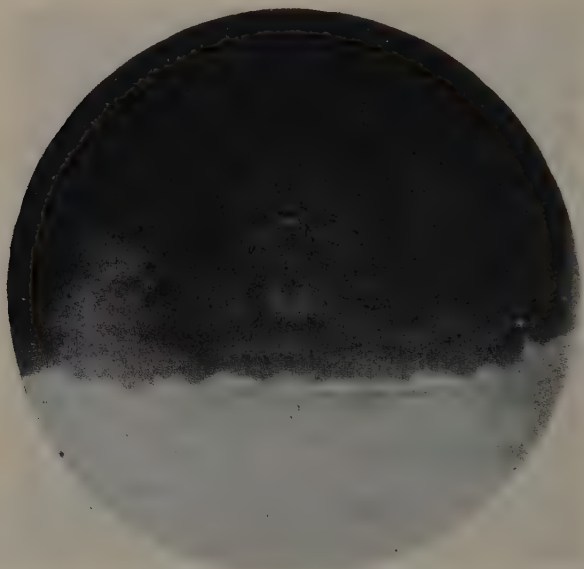


Fig. 25. — Cu Zn. 1 mois à 100°.

En bas, le cuivre, clair.

En haut le zinc, sombre.

Sur la limite liseré irrégulier blanc des composés formés.

Cliché peu net à cause des différences de niveaux.

× 100.

En aucun cas nous n'avons observé la formation de zone d'alliage à deux constituants.

3. *Influence de la température le zinc restant à l'état solide.* — Nous avons cherché à voir qualitativement l'influence de la température sur le phénomène en faisant successivement les expériences suivantes :

2 jours à . . .	380°	340°	320°	300°	218°
1 mois à . . .	100°				

Dans toutes nous avons obtenu des résultats positifs. L'épaisseur des diverses zones diminue progressivement à mesure que la température baisse. A 320° et au-dessous le laiton β n'est plus discernable au microscope, et les zones de cristaux blancs deviennent rapidement trop étroites pour qu'on puisse les identifier en tant que cristaux γ ou ϵ ; de plus elles sont de plus en plus fragiles au polissage et sautent complètement après un certain nombre d'examen (voir photogr. 25).

Dans certaines expériences faites aux environs de 380° sur des échantillons préparés avec du zinc coulé depuis plusieurs semaines, on a retrouvé ce dernier sous forme d'un petit bouton détaché du reste de l'échantillon, comme s'il avait fondu. Sans doute s'agit-il de la variation allotropique stable au-dessous de 360° qui a fondu avant de passer ou sans passer à la variété stable au-dessus de cette température et fondant à 419° .

Ces essais montrent que le phénomène se produit jusqu'à des températures relativement très basses pourvu que les métaux soient maintenus en contact pendant un temps suffisant. Mais les causes perturbatrices sont trop nombreuses et importantes pour qu'on songe à s'attaquer d'emblée à un cas aussi complexe pour des expériences quantitatives.

4. *Expériences au-dessus du point de fusion du zinc.* — Nous avons exécuté les expériences suivantes :

2 jours à.	421°	430°	445°	560°	580°	610°	800°
------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------

Dans les trois premières, l'aspect de l'échantillon après chauffage était peu différent de ceux obtenus avec le zinc solide. Les zones de β , γ , ϵ étaient un peu plus larges, sans qu'il y ait eu accélération brusque dans la pénétration du fait de la fusion d'un des deux métaux. Au lieu de zinc pur, nous trouvions dans le petit creuset formé par le cylindre de cuivre, un alliage à deux constituants, certainement celui

dont la composition moyenne est en équilibre avec les cristaux de ϵ à la température de l'expérience, car une fois cet état réalisé, le constituant ϵ n'étant plus dissout par l'alliage fondu, tout se passe pour les autres zones comme si l'échantillon entier était resté à l'état solide. Ceci provient de ce que nous avons affaire à un couple de métaux n'ayant pas un liquidus à point de fusion minimum (eutectique, solution solide). Nous verrons plus loin des exemples du cas contraire.

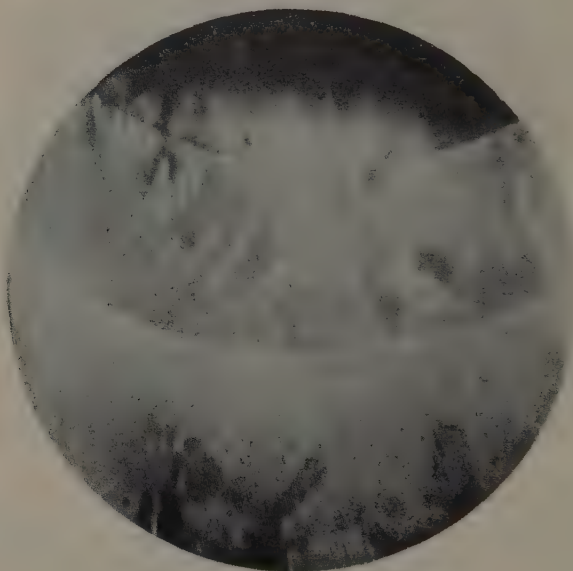


Fig. 26. — Cu-Zn. 1 jour à 580°.

- 1) En bas cuivre.
- 2) Laiton β . Cristaux orientés perpendiculairement à la ligne de séparation.
- 3) Débris de laiton γ .

$\times 25$.

A 560°, le constituant β atteint environ 1 mm. d'épaisseur ; γ et ϵ existent encore.

A 580° , ε disparaît. D'après le diagramme thermique, nous sommes en effet au-dessus de son point de fusion. Dans ces deux dernières expériences, les cristaux de β ont une structure orientée perpendiculairement à la surface de séparation (voir fotogr. 26).

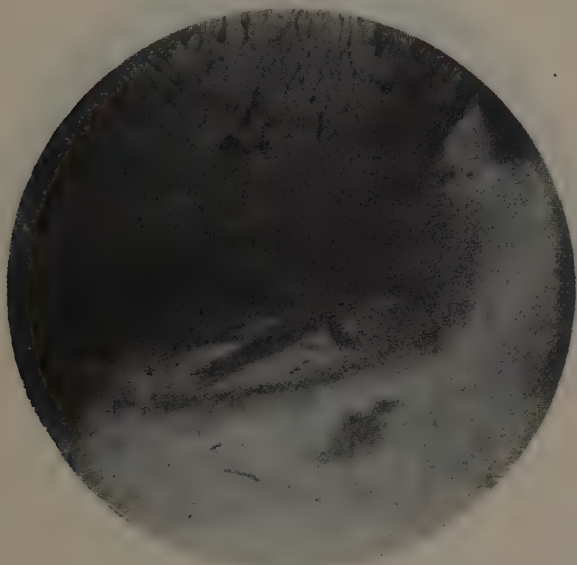


Fig. 27. — Cu-laiton β . 5 heures à 800° .

- 1) En bas et à droite cuivre.
- 2) Zone de transition α .
- 3) Laiton $\alpha + \beta$ provenant de la décomposition de β par la chaleur (perte de Zn).

$\times 72$.

A 610° et 800° la pénétration s'accroît très rapidement, nous n'avons trouvé après l'expérience que du laiton α et $\alpha + \beta$? Ceci est dû sans doute au fait que nos échantillons de zinc étaient trop petits, vu la vitesse de pénétration ; les composants riches en zinc ont été complètement absorbés par le cuivre. De plus, il y a une perte importante de zinc par

distillation hors des laitons. Ce sont ces expériences qui ont été décrites par Desh en 1913 ⁽¹⁾.

Pour étudier avec plus de précision ce qui peut se passer dans les laitons riches en cuivre, nous avons préparé des

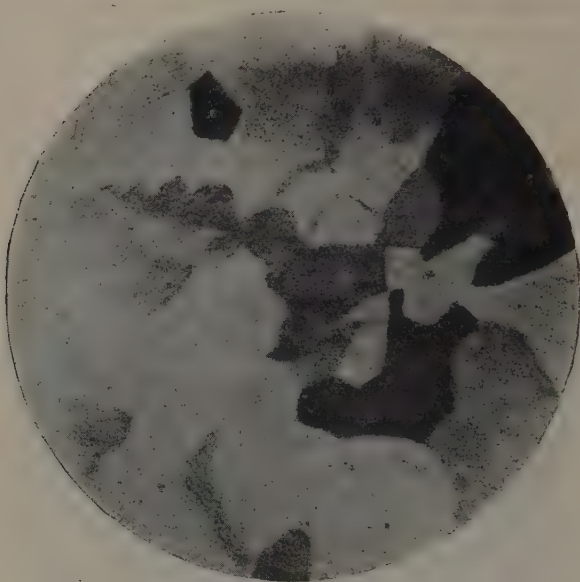


Fig. 28. — Laiton β en cellules.
 $\times 72$.

échantillons de la manière habituelle en y remplaçant le zinc par du laiton β .

Au bout de 24 heures à 800°, tout le laiton β était décomposé en $\alpha + \beta$; le long de la surface de séparation avec le cuivre se trouvait un liseré de α homogène (fig. 27). Il y avait eu sans doute perte de zinc par distillation, car il était difficile d'admettre une pénétration aussi profonde du cuivre dans le

⁽¹⁾ *Loc. cit.* Cette méthode pourra servir dans certains cas pour aider à établir des diagrammes thermiques.

laiton. Pour nous en convaincre nous avons chauffé dans les mêmes conditions pendant 5 heures un fragment de laiton β isolé. Il a présenté des pertes très nettes de zinc par sa surface avec formation de $\alpha + \beta$. Les pertes de Zn ne se sont

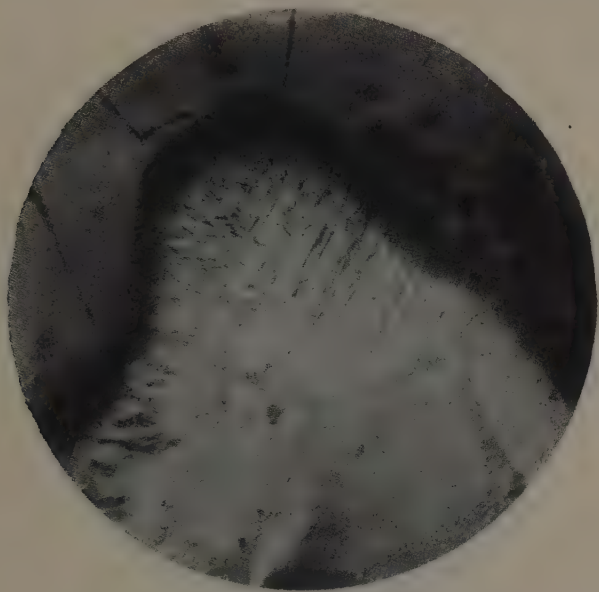


Fig. 29. — Le laiton β précédent chauffé 5 heures à 800° .

Le zinc se dégage suivant des orientations privilégiées. Coin d'un échantillon.

La zone noire est la gomme laque servant à faire l'inclusion.

$\times 25$.

pas faites d'une façon homogène dans toute la masse ; elles semblent s'être dirigées par des canaux suivant des orientations bien déterminées dans les cristaux (voir photographies 28, 29, 30). Nous ne pensons pas qu'il s'agisse de la décomposition par simple refroidissement du laiton β saturé de cuivre à 800° , les cristaux sont bien gros pour admettre leur formation au cours d'un refroidissement aussi rapide que celui de nos expériences.

Il y aurait donc dans les cristaux des directions privilégiées pour le déplacement du zinc.

Ce phénomène s'était déjà présenté à nous lors de notre toute première expérience sur la pénétration du laiton β par la couche de γ à 400°.

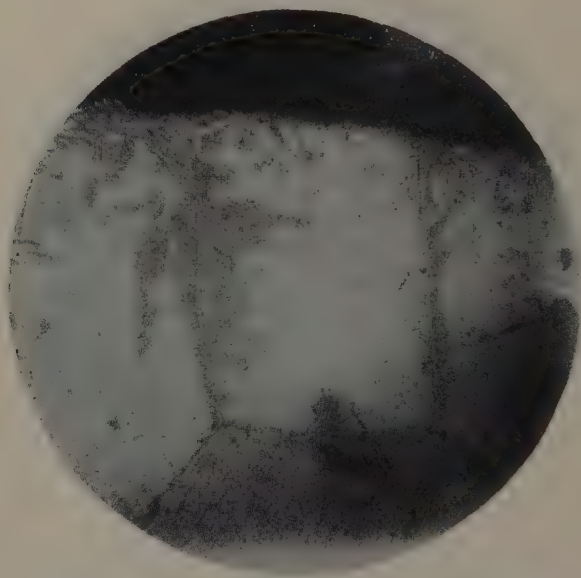


Fig. 30. — Idem que la précédente. Bord d'un échantillon.

$\times 72$.

COUPLE CUIVRE-ÉTAIN

Nous avons étudié ce couple pour deux raisons. Il présente de grandes analogies avec le couple cuivre-zinc dans son diagramme thermique : il donne naissance à trois alliages homogènes intermédiaires δ , Cu_3Sn , et H (CuSn ?). Surtout, l'étain est réputé comme l'un des métaux dont la tension de vapeur n'est pas sensible jusqu'à plus de 2.000°. La température de fusion de l'alliage le plus fusible est 219° ; donc si le

phénomène se produit encore de façon notable, il y aura de fortes présomptions pour que l'existence d'une tension de vapeur n'en soit pas une condition indispensable. On pourra toujours prétendre que la grande proximité de l'autre métal

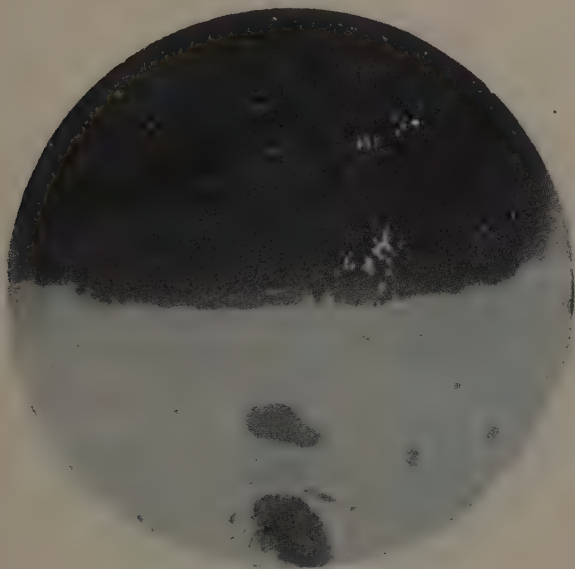


Fig. 31. — Cu-Sn. 1 mois à 100°.

- 1) En bas, cuivre.
- 2) Mince liseré blanc de Cu Sn.
- 3) Sn noir.

× 100.

est susceptible de donner naissance à cette tension de vapeur, de même qu'elle produit l'état liquide dans le cas des eutectiques, mais la discussion repose alors sur une question de définition de mots.

Les expériences suivantes ont été faites :

1 mois à	100°								
2 jours à	157°	185°	210°	218°	236°	300°	357°	400°	445°
1 jour à	560°	700°							

Des expériences ont été tentées à plus haute température dans des tubes scellés en silice transparente ou opaque et vernissée. C'est de cette manière qu'ont été faites les expériences au-dessus de 600° dont nous parlons dans ce chapitre.

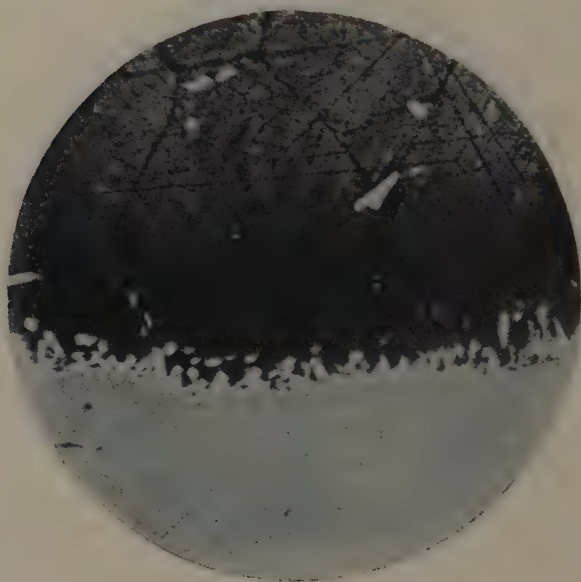


Fig. 3a. — Cu-Sn. 2 jours à 218° .

- 1) En bas, cuivre.
- 2) Cristaux dentelés de Cu Sn.
- 3) Sn en cellules.

$\times 100$.

tre. Mais, pour des causes inconnues, beaucoup de ces tubes ont éclaté en se pulvérisant comme des larmes bataviques, soit au chauffage, soit au milieu de l'expérience, soit au refroidissement. Ces éclatements détruisaient les réservoirs de nos thermostats, de sorte qu'après un certain nombre d'accidents nous avons abandonné celles de ces expériences que nous considérons comme secondaires.

Dès 100° les résultats sont positifs. On aperçoit très nettement une petite zone de cristaux blancs fragiles sur la ligne de séparation (voir fotogr. 31). La particularité de cette zone est, au lieu d'avoir une épaisseur uniforme, d'être den-



Fig. 33. — Cu-Sn. 8 jours à 218°.

- 1) En bas, cuivre
- 2) Cristaux dentelés de Cu Sn.
- 3) Sn sombre.

× 100.

telée du côté de l'étain. Ce caractère s'accroît avec la largeur de la bande quand on élève la température ; à 218°, le phénomène est extrêmement accusé (photogr. 32 et 33). Sans doute ces cristaux se développent-ils suivant certaines directions, liées à l'orientation de leurs axes. Les lois qui régissent ces phénomènes tiennent compte de l'anisotropie inhérente au milieu réticulaire dès que les cristaux ne sont pas extrêmement petits.

Au-dessus du point de fusion de l'étain les expériences nous ont donné des résultats analogues à ceux du couple Cu-Zn. A partir de 300° une bande bleutée commence à se former entre les cristaux blancs et le cuivre (photogr. 34).



Fig. 34. — Cu-Sn. 24 heures à 400° .

- 1) En bas, cuivre.
- 2) Base des cristaux gris, Cu^3Sn .
- 3) Sommet des cristaux, Cu Sn.
- 4) Alliage liquide solidifié par refroidissement.

$\times 100$.

A partir de 445° elle a absorbé toute la zone blanche. Ces bandes sont trop minces pour pouvoir être identifiées avec certitude, mais, par analogie avec les expériences précédentes et d'après la nature du diagramme thermique, la première doit être H (Cu Sn), la zone bleutée qui se développe à ses dépens puis la remplace au-dessus de 400° , Cu^3Sn .

A 560° une autre bande apparaît contre le cuivre, c'est δ (photogr. 35). L'expérience à 700° donne un aspect particulier : l'on rencontre d'abord, à partir du Cu, 1 mm. 5 d'un alliage binaire qui semble être l'alliage $\alpha + \delta$ riche en δ , puis

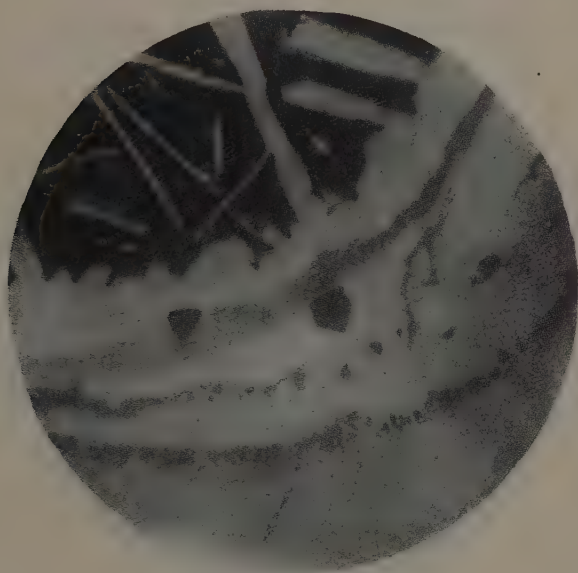


Fig. 35. — Cu-Sn. 24 heures à 550°.

Successivement le cuivre, bronze δ , Cu^3Sn et l'alliage binaire solidifié.

$\times 100$.

du δ homogène. Sans doute y a-t-il eu à chaud formation du constituant β , solution solide de composition variable, stable seulement aux hautes températures et qui s'est décomposée pendant le refroidissement en $\alpha + \delta$ près du cuivre, en δ dans les zones plus éloignées.

COUPLE CUIVRE-ALUMINIUM

Ce couple, qui complète la série des alliages industriels du cuivre ayant de nombreux composés définis, a présenté une particularité tout à fait intéressante : malgré tous les essais faits pour obtenir un contact mécanique aussi propre

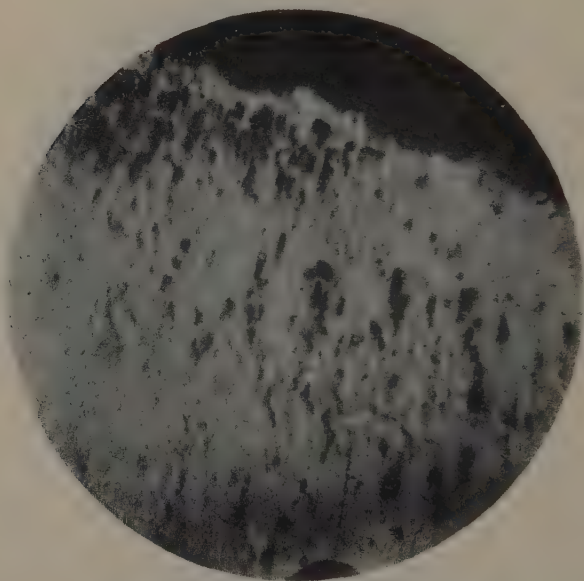


Fig. 36. — Cuivre-aluminium. 24 heures à 700° avec décapant.

- 1) Cuivre.
- 2) Bronze d'aluminium α .
- 3) Le noir, hors de l'échantillon.

$\times 72$.

que possible (forçage rapide après nettoyage, forage et forçage sous une couche de pétrole, dépôt électrolytique de cuivre sur une barre d'aluminium) nous ne sommes pas arrivés à produire de pénétration à l'état solide.

Nous avons attribué cet échec à la couche extrêmement mince d'alumine, qui se forme spontanément à la surface de

l'aluminium. Cette interprétation reçoit encore plus de poids du fait que les expériences à 700° au-dessus du point de fusion de l'aluminium, sur des échantillons ainsi préparés ne produisent pas non plus de pénétration dans le cuivre. L'aluminium même liquide reste hermétiquement isolé du cuivre. Si, avant l'expérience à 700°, l'on place entre le cuivre et l'aluminium une petite couche du décapant suivant qui sert à la soudure autogène de l'aluminium

LiCl	15	NaCl	30	SO ⁴ KH	3
KCl	45	KF	7		

l'on réalise une pénétration dans le cuivre d'un aspect absolument comparable à celui obtenu avec le zinc : une bande de couleur jaune d'or, caractéristique des bronzes d'aluminium α (photogr. 36).

Détail curieux : peut-être par suite de l'action chimique du décapant, au bout de quelques jours l'alliage fondu puis solidifié, riche en aluminium, s'est spontanément réduit en poudre.

COUPLE CUIVRE-ANTIMOINE

Nous avons étudié ce couple parce qu'il devait donner des phénomènes très nets, l'une des combinaisons définies qu'il forme ayant une couleur violette caractéristique. De plus, ces phénomènes se produisent certainement sur une gamme de températures étendue puisqu'on les signale à la température ordinaire : les statuettes d'extrême-orient en plomb antimoné recouvert de cuivre ont, quand on soulève le plaquage, la coloration violette de l'antimoniure de cuivre.

Le diagramme thermique indique l'existence de deux combinaisons définies Cu^3Sb et Cu^2Sb , et de fait, dans un petit nombre de nos expériences, entre l'alliage violet et le cuivre

nous avons trouvé une zone grisâtre (voir fotogr. 37). Néanmoins dans la presque totalité des cas, nous n'avons obtenu que la zone violette. Nous reviendrons en détail sur ce couple que nous avons utilisé pour des mesures quantitatives.

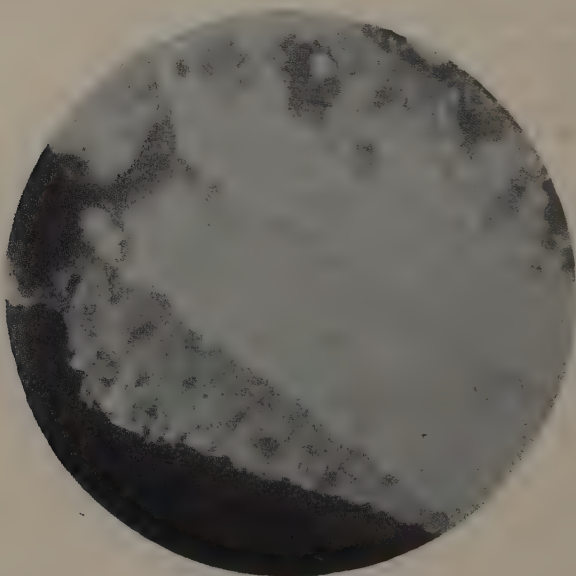


Fig. 37. — Cuivre-Antimoine. 24 heures à 370°.

1) En bas noir, cuivre.

2) En haut clair, antimoine.

Entre les deux, nuances intermédiaires des deux composés définis.

× 100.

Nous avons enfin choisi parmi les alliages du cuivre, ceux qui ne possèdent pas de composés définis intermédiaires :

1. Les métaux très peu miscibles avec lui à l'état solide, c'est-à-dire le fer et l'argent ; ce dernier donne lieu à un diagramme thermique à solutions solides limites insignifiantes 1 o/o environ et à un alliage eutectique qui fond à 778°.

2. Le couple Cu-Au qui donne une solution solide continue à point de fusion minimum 883°.

3. Le couple Cu-Ni, solution solide continue sans maximum ni minimum dans sa courbe de fusion.

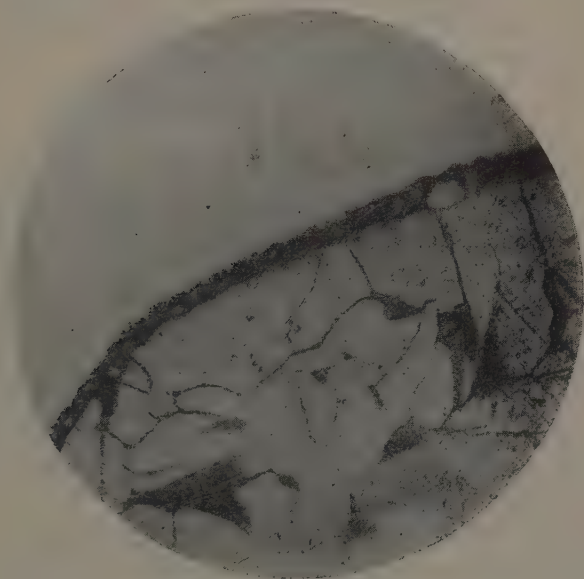


Fig. 38. — Fe-Cu. 2 heures à 1040°.

En bas, fer doux avec flots de perlite.

En haut, cuivre.

Mince liseré noir de pénétration mutuelle.

× 200.

COUPLE CUIVRE-FER

Ce couple était d'une étude facile, parce qu'il en existe des échantillons tout faits dans le commerce des fils télégraphiques en cuivre à âme de fer. L'enveloppe extérieure de cuivre n'était épaisse que d'une fraction de millimètre (le diamètre du fil de fer est de l'ordre du millimètre), pour l'augmenter nous avons immergé le tout dans du cuivre fondu et l'avons brusquement refroidi.

L'expérience habituelle a été faite à la pression atmosphérique, l'échantillon étant protégé contre l'oxydation par un courant de gaz carbonique. Elle a duré 2 heures à 1.040°.

Après attaque à l'acide azotique dans l'alcool on aperçoit dans le fer une zone sombre, irrégulière et peu importante, qui est une pénétration due sans doute à la légère miscibilité du cuivre dans le fer (photogr. 38).

COUPLE CUIVRE-ARGENT

Nous avons fait une série d'expériences de 24 heures à température décroissante au voisinage du point eutectique, 778°.

Après les chauffages, qui se faisaient dans le vide en tubes de silice scellés, le cuivre avait un aspect comme s'il avait été fraîchement décapé à l'acide azotique ; ceci est dû peut-être à la volatilité des métaux (nous l'avons observé également dans les expériences avec l'or et le nickel) ou plutôt au chauffage du cuivre à ces températures sous un vide très poussé (dissociation de l'oxydure des surfaces).

Dans une expérience à 785°, il y avait eu formation de l'alliage eutectique, qui avait fondu, dissout tout l'argent et profondément attaqué le fond du petit creuset en cuivre.

A une température légèrement inférieure, l'argent n'avait pas été dissout. A la ligne de séparation des deux métaux il y avait une couche de 1/4 de mm. de l'alliage eutectique (photogr. 39).

En diminuant encore de quelques degrés la température l'on n'observait plus aucune pénétration. Il y a donc une discontinuité très nette dans le phénomène lorsqu'on traverse une certaine température. Notre thermostat pour fours électriques n'était pas encore tout à fait au point à cette époque ; de sorte que nous ne pouvons pas certifier quelle était cette température. Il y avait toutes chances que ce fût la température eutectique ; des expériences que nous exposerons dans un

chapitre suivant, faites sur le couple Au-Pb nous ont confirmé cette idée.

Pourquoi cette discontinuité dans ce cas, lorsque nous pouvions au contraire chauffer du zinc ou de l'étain plusieurs

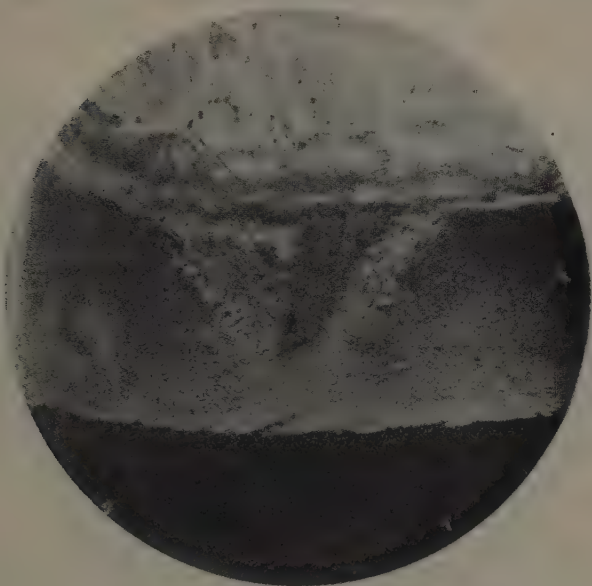


Fig. 39. — Ag-Cu. 24 heures au point eutectique.
En bas, noir, le cuivre.
En haut, clair, l'argent.
Entre les deux, l'alliage eutectique solidifié.
× 200.

centaines de degrés au-dessus de leur point de fusion sans traverser nos petits creusets en cuivre ?

Lorsque l'ensemble reste à l'état solide, il y a peut-être diffusion dans les deux métaux jusqu'à production de la solution solide limite, mais nous n'avons pu observer ce phénomène au microscope, peut-être à cause des protections électrolytiques au cours des attaques par les réactifs, difficulté que nous avons déjà mentionnée.

Si nous dépassons légèrement la température eutectique, il se forme rapidement un peu d'alliage liquide, c'est là le fait expérimental intéressant. Cet alliage va s'attaquer aux métaux solides en contact avec lui. Par dissolution d'un peu de cuivre seul, par exemple, il atteindrait rapidement la concentration où il se trouve à cette température en équilibre

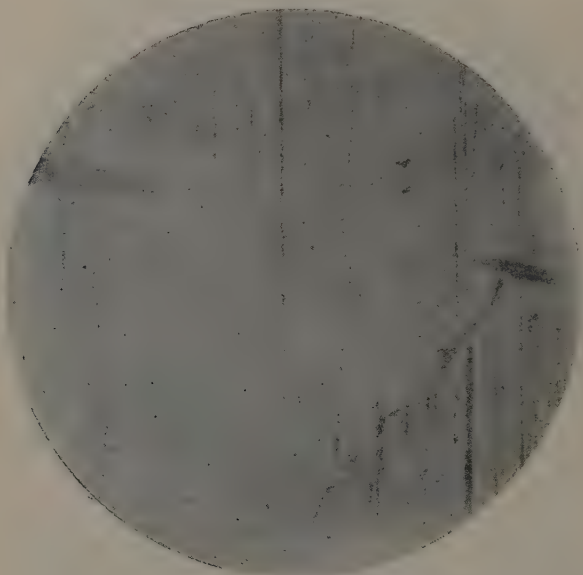


Fig. 40 — Cu-Au. 24 heures à 880°.

En bas, à droite, cuivre rayé par le polissage en relief.

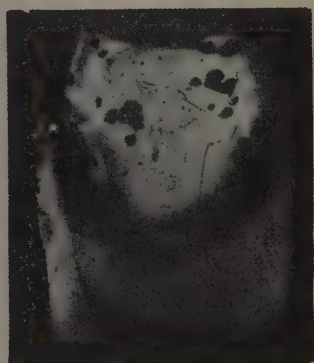
En haut, à gauche, or également rayé.

Entre les deux, zone plus dure de solution solide. Une forte raie épaisse de 3 mm. est interrompue le long de cette zone.

× 72.

avec le métal solide ; la pénétration s'arrêterait. Mais l'alliage liquide est aussi en contact avec l'argent solide, il en dissout également, et cet argent va venir rompre la concentration d'équilibre avec le cuivre solide. Ce phénomène se continuera tant qu'il restera une parcelle d'un des métaux purs à l'état solide. Il est dû au fait que le liquidus présente un

minimum : à une température déterminée, il existe deux concentrations de la phase liquide, en équilibre avec des phases solides. La propagation en sera relativement rapide, car elle sera essentiellement une diffusion à travers un alliage liquide. Quand l'un des deux métaux sera épuisé, on retombera sur le cas des exemples précédemment étudiés.



Expériences cuivre-or. Coupes longitudinales.

Fig. 41. — 2 jours à 880°.
Pénétration dans l'or resté solide.
Différence de rayure par un polissage grossier.
× 5.

Fig. 42. — 2 jours à 980°. Un alliage liquide s'est formé. Pénétration très rapide.
× 5.

COUPLE CUIVRE-OR

Nous avons fait une expérience de 24 heures légèrement au-dessous du point de fusion minimum 880° ; l'autre au-dessus : 980°.

Dans la première nous avons eu une pénétration du cuivre dans l'or visible très nettement au polissage par suite de l'augmentation de dureté de la solution solide formée (photogr. 40 et 41). La surface de séparation avec le cuivre est restée nette.

Au-dessus du point de fusion minimum il se produit un phénomène analogue à celui décrit à propos de l'argent (fig. 42).

COUPLE CUIVRE-NICKEL

Dans une première expérience de 24 heures à 1.070° , au-dessous du point de fusion du cuivre, la pénétration était

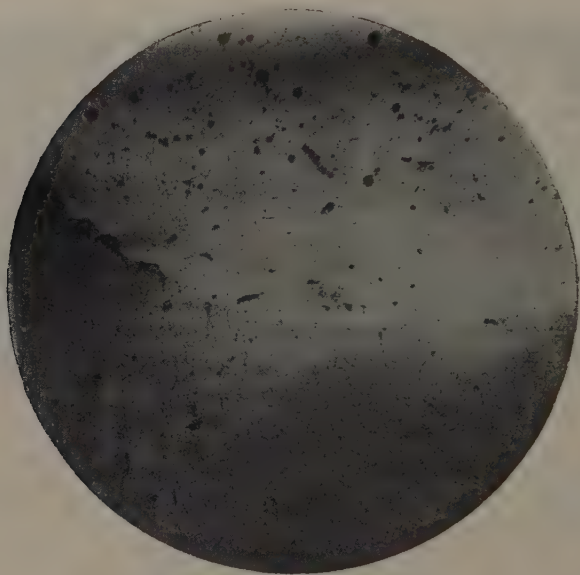


Fig. 43. — 24 heures à 1070° .
En bas, cuivre. En haut, nickel. Ligne de contact estompée par endroits.
 $\times 72$.

peu importante mais très nette. Bien que paraissant sur la photographie par suite de la différence de couleur entre les métaux, la surface de séparation était soudée (fig. 43).

Une autre a été faite à 1.100° , au-dessus de la fusion du cuivre. L'échantillon était constitué par un cylindre de nickel dans lequel on avait forcé un cylindre de cuivre de moindre diamètre. Nous avons eu un phénomène absolument iden-

tique à ceux obtenus avec les couples Cu-Zn ou Cu-Sn ou le liquidus n'a pas de minimum (fig. 44).

COUPLE CUIVRE-MERCURE

L'amalgame de cuivre a été longtemps employé par les dentistes pour « plomber » les dents. Sa courbe de fusibilité n'est pas connue, mais il présente une particularité qui fait d'ailleurs l'importance de son emploi. A 300°, cet alliage des

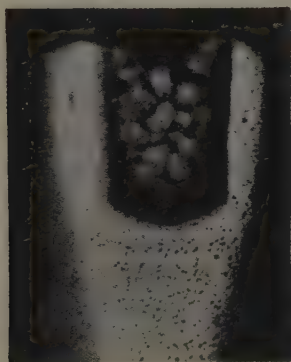


Fig. 44. — Expérience de pénétration du cuivre fondu dans un cylindre de nickel. Coupe longitudinale. 2 jours à 1100°.

× 5

dentistes commence à fondre et après refroidissement reste pâteux, ce qui permet son travail. A la température de la bouche il durcit spontanément au bout de quelques heures.

Ceci peut s'expliquer soit par l'homogénéisation d'une solution solide de concentration non uniforme, soit par la recristallisation lente consécutive à la formation ou la destruction d'un composé défini (comme dans le duralumin).

Nos expériences ont été les suivantes : nous avons mis du mercure dans un petit creuset de cuivre préparé comme pour les autres expériences ; placé le tout dans un tube éva-

cué puis scellé ; opéré ensuite comme pour une expérience au-dessus du point de fusion du second métal.

Partant de l'idée que la phase liquide devait avoir la composition correspondant au liquidus de la température d'expérience, nous avons recueilli et analysé la goutte d'amalgame restée liquide.

Les quantités de cuivre dissoutes étant très petites, il fallait un procédé d'analyse extrêmement sensible. Nous avons employé le suivant :

a) Après la pesée, on évapore dans une capsule l'excès de mercure.

b) On dissout le résidu dans NO^3H .

c) On neutralise, précipite et redissout par l'action de l'ammoniaque. On obtient une liqueur bleu céleste.

Arrivé à ce point, ou bien l'on a décoloré avec une liqueur décinormale de cyanure de K dont on mesurait le volume au moyen d'une burette donnant le $1/100$ de cm^3 . Ceci permettait d'apprécier le $1/100$ de mg. de cuivre. Ou bien l'on a dosé colorimétriquement par comparaison avec une liqueur bleu céleste de titre connu. Pour cela l'on étendait celle-ci jusqu'à ce qu'elle donne, mise dans le fond d'une petite capsule en porcelaine, la même intensité de coloration qu'un volume égal de la liqueur analysée ; de préférence même on encadrait la liqueur analysée entre deux autres de concentrations connues. Les quantités de cuivre ainsi analysées variaient de 0 mg. 2 à 7 mg. Voici le tableau de nos expériences :

66 heures à	20°	100°		
2 jours à	218°	265°	357°	445°

Les teneurs en cuivre de l'amalgame retiré étaient :

20°	100°	218°		265°	357°	445°
0,013 o/o	0,005 o/o	0,018 o/o	0,12 o/o	0,016 o/o	0,12 o/o	0,35 o/o

Cette teneur augmente certainement avec la température.

Nous attribuons les irrégularités des résultats à plusieurs causes :

1° L'équilibre n'était sans doute pas toujours atteint.

2° En recueillant l'amalgame l'on n'arrivait pas toujours à retirer une membrane pâteuse qui restait obstinément attachée après le cuivre. Cette membrane contenait sans doute la majeure partie du cuivre et si l'on en grattait une fraction si petite fut-elle ; cela devait changer considérablement les résultats de l'analyse. Cette membrane restait adhérente au cuivre, même après le polissage et rendait celui-ci laborieux, car elle s'étendait comme du beurre sur toute la surface du cuivre. Après une quinzaine de jours de repos elle avait complètement cristallisé et était devenue solide.

3° On n'avait pas recueilli l'amalgame à chaud. En le refroidissant on faisait peut-être cristalliser dans cette membrane à la température ordinaire une partie du cuivre du liquidus.

Le cuivre était très peu profondément attaqué.

On ne peut tirer de ces expériences aucune conclusion quantitative. Ce cas serait cependant intéressant à expérimenter plus à fond.

CONCLUSIONS ⁽¹⁾

Les conclusions que nous pouvons retirer de cette étude préliminaire sont les suivantes :

1° La pénétration mutuelle à l'état solide se fait de deux façons :

a) Par formation et développement de zones de composés définis intermédiaires ;

b) Par transport à travers les solutions solides.

C'est un phénomène fréquent, peut-être même tout à fait

(1) Voir *C. R. Acad. Sc.*, t. CLXXIII, p. 416 (1921).

général. Il se produit même aux dépens des corps à structure nettement réticulaire (nous ne pouvons nous prononcer sur le fait de savoir si le même réseau est conservé pendant la transformation). Mais, dans les différents cas, non seulement le phénomène ne se manifesterait pas, mais il n'existerait que dans un certain nombre de températures (variable sans doute avec les autres conditions) voisin de l'apparition de l'état liquide, ce domaine pouvant être très petit pour certains couples de corps. La pénétration se ferait avec une vitesse plus ou moins grande suivant la parenté et la complexité des molécules en présence.

2° L'existence d'une tension de vapeur appréciable est favorable à l'établissement du contact entre les deux métaux, mais n'est pas indispensable à la production du phénomène.

3° Lorsqu'on dépasse la température à laquelle l'un quelconque des alliages formés par les deux métaux du couple est à l'état liquide, deux éventualités peuvent se produire :

a) Le liquidus ne présente pas de minimum. La pénétration dans le métal resté solide s'arrête dès que l'alliage liquide a atteint la composition voulue pour rester en équilibre avec lui ou la zone d'alliage intermédiaire solide qui forme la paroi du petit creuset.

b) Le liquidus présente un minimum. La pénétration se fait très importante et rapide, jusqu'à ce que l'un des deux métaux ait été complètement absorbé.

4° Ce phénomène est fortement influencé par la température.

En dehors de cela interviennent sans doute des facteurs difficiles à définir : la pression, l'érouissage, la grosseur et l'orientation des cristaux et surtout la nature du contact. Quand on voit l'importance que prennent de petites perturbations de ce dernier à la surface de séparation des deux métaux mis en expérience, on se rend compte de l'influence que peuvent avoir sur l'existence de ce phénomène dans les

métaux industriels, qui sont forcément impurs, la nature des magmas intercristallins même à l'état de traces, peut-être aussi les gaz occlus. Cette question des contacts superficiels et intercristallins, une fois résolus les problèmes généraux, devra forcément faire l'objet d'une étude spéciale dans chaque cas particulier.

Pour faire des expériences quantitatives sur l'influence générale des facteurs susceptibles d'une évaluation numérique il faudra autant que possible se mettre à l'abri de ces diverses causes de perturbation et choisir d'abord des cas nets et simples.

RECHERCHES SUR LES ALCOYLGLYCÉRINES

Par M. R. DELABY

(23-4-23)

INTRODUCTION

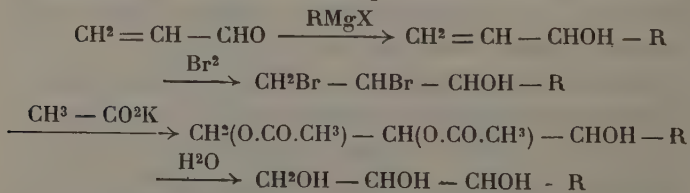
La glycérine proprement dite a suscité de nombreux et importants travaux ; il n'en est pas de même des triols homologues dont l'histoire est fort incomplète. Cela tient évidemment à ce que la glycérine est un produit courant de la grande industrie, tandis que ses homologues n'ont pu être obtenus jusqu'ici qu'au prix de manipulations de laboratoire longues et dispendieuses ; le nombre en est d'ailleurs très restreint. En série acyclique, les glycérines monoalcoylées en α connues jusqu'ici sont : la méthylglycérine, $\text{CH}^3\text{.CHOH.CHOH.CH}^2\text{OH}$ et l'éthylglycérine $\text{C}^2\text{H}^5\text{.CHOH.CHOH.CH}^2\text{OH}$. Il existe encore quelques autres triols, mais *Ann. de Chim.*, 9^e série, t. XIX (Mai-Juin 1923).

dans la plupart, les groupements fonctionnels alcool n'y sont pas voisins les uns des autres ; à mon avis, de tels composés ne peuvent être considérés comme de véritables homologues de la glycérine : la contiguïté des fonctions implique en effet des réactions que l'on ne retrouverait pas dans des homologues quelconques.

Le présent travail a pour but d'élargir le champ de nos connaissances sur les homologues immédiats de formule générale $R.CHOH.CHOH.CH^2OH$. La voie que j'ai suivie, appliquée aux quatre premiers termes de la série, nécessite encore plusieurs opérations successives ; elle présente cependant des avantages incontestables sur les modes de formation proposés jusqu'ici, entre autres, un rendement moyen de 60 o/o de la quantité théorique à partir des vinylalcoylcarbinols qui servent de matière première.

La méthode consiste à condenser les composés organomagnésiens avec l'acroléine devenue si accessible à la suite des travaux de M. Moureu et de ses élèves ⁽¹⁾, ce qui conduit aux alcools secondaires non saturés de la forme $R.CHOH.CH=CH^2$. Par fixation d'une molécule de brome sur la double liaison, on passe aisément aux dibromhydrines des alcoylglycérines. Ces dernières s'obtiennent alors en transformant intermédiairement les dibromhydrines en diacétines, que l'on hydrolyse en milieu aqueux et sous pression ou, plus simplement, que l'on alcoolyse par l'alcool méthylique.

Le schéma suivant rend compte de ces différents stades :



(1) CH. MOUREU, A. LÉPAPE, CH. DUFRAISSE et P. ROBIN, *C. R.*, 1919, t. CLXIX, pp. 621, 705, 885, 1068, etc.

De l'ensemble de ces réactions découle dès lors aisément la marche suivie dans ce travail : les alcools non saturés $R - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}^2$ ou vinylalcoylcarbinols étant eux-mêmes peu connus ont été étudiés plus complètement dans une première partie, où l'on expose leurs préparations et leurs propriétés principales, puis, le passage aux bromhydrines, aux acétines et enfin aux glycérines.

Dans une seconde partie, j'étudie quelques éthers minéraux et organiques des alcoylglycérines, ainsi que les épibromhydrines du type $R - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}^2\text{Br}$; j'y ai ajouté



les diverses réactions d'identification de ces triols, comparées aux transformations correspondantes effectuées parallèlement sur la glycérine ordinaire.

L'étude de la réaction des composés organo magnésiens alcoylés ou arylés sur l'épibromhydrine de l'éthylglycérine a été poussée assez loin et fait l'objet de la troisième partie : le produit principal de la condensation (dibromhydrine 1.3) a été caractérisé, soit par transformation en amino-alcools, soit par détermination des composés qui prennent naissance par oxydation chromique.

La quatrième partie de ce travail a trait à l'action de l'acide formique sur l'éthylglycérine. La décomposition du mélange des formines ainsi obtenues conduit aux éthers formiques de deux alcools isomères $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}$. Par saponification, on passe aux alcools eux-mêmes, dont l'un, $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^2\text{OH}$, l'alcool β -éthylallylique, permet de préparer par oxydation ménagée l'aldéhyde correspondant.

Enfin, un des chapitres les plus intéressants de l'histoire de la glycérine ordinaire est certainement sa transformation en acroléine : il y avait lieu de se demander si la déshydratation des alcoylglycérines conduirait directement aux alcoylacroléines $R.\text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$. Ce résultat eût été fort

important, car on est encore à la recherche d'une méthode générale de préparation de ces aldéhydes éthyléniques non substitués en α , à partir du terme en C^5 . La déshydratation de l'éthylglycérine ne s'oriente pas de cette manière, et j'expose dans une cinquième partie comment j'ai pu caractériser les principaux produits du mélange extrêmement complexe issu de cette opération.

PREMIÈRE PARTIE

SYNTHÈSE DES ALCOYLGLYCÉRINES

Les grandes lignes du procédé mis en œuvre viennent d'être relatées dans l'introduction. Dans le premier chapitre, je décris la préparation des vinylalcoylcarbinols, de leurs allophanates et le dédoublement du vinylbutylcarbinol en ses inverses optiques. Il était intéressant de montrer à quel terme s'arrêterait pratiquement la condensation de l'acroléine avec les organo-magnésiens : l'iodure de nonyle-magnésium donne des traces de vinylnonylcarbinol à côté de divers produits qui ont été caractérisés ; la description de cet essai forme le second chapitre. Le troisième comprend la bromuration des alcools non saturés obtenus et l'acétination des dérivés bibromés ainsi formés. Le passage des acétines aux glycérines est étudié dans le dernier chapitre.

CHAPITRE PREMIER

I. — Vinylalcoylcarbinols.

Le vinylméthylcarbinol a déjà été obtenu par Wohl et Losanitsch ⁽¹⁾, par condensation vers 0^0 , d'un excès d'acroléine (1 mol. 2) avec 1 molécule d'iodure de méthyle-magnésium.

Trois auteurs ont préparé le vinyléthylcarbinol : Wagner ⁽²⁾

⁽¹⁾ A. WOHL et M. S. LOSANITSCH, *Ber.*, 1908, t. XLI, p. 3621.

⁽²⁾ G. WAGNER, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1884, t. XVI, p. 319 ; *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, 1884, t. XLII, p. 330.

condensa l'acroléine avec le zinc éthyle ; plus tard, Kohler ⁽¹⁾ utilisa le bromure d'éthyle-magnésium dans la proportion de 1 mol. 8 de ce composé pour 1 molécule d'acroléine (rendement 80 o/o en alcool bouillant entre 114° et 116°) et signala le premier la présence d'un résidu coloré qui serait « probablement un produit de polymérisation de l'alcool, car il perd de l'eau par distillation ». Enfin, M. Lespieau ⁽²⁾ a répété l'expérience précédente, mais « avec des rendements pas très élevés ».

J'ai utilisé la voie suivie par Wohl et Losanitsch d'une part, par Kohler et Lespieau d'autre part.

L'acroléine employée à la condensation était chaque fois fraîchement distillée : on recevait la fraction bouillant entre 52 et 54° dans un récipient bien sec renfermant 1 g. de pyrogallol pour 1.000 d'acroléine distillée, ce qui d'après les travaux de MM. Moureu et Dufraisse suffit à la conserver inaltérée ⁽³⁾.

En ce qui concerne les proportions respectives de magnésium et d'acroléine à mettre en œuvre pour obtenir le rendement le plus élevé en vinylalcoylcarbinol, j'ai effectué plusieurs expériences résumées dans le tableau suivant : ces condensations furent faites avec le bromure d'éthyle-magnésium, et les quantités de magnésium et d'acroléine sont rapportées à 100 g. de vinyléthylcarbinol obtenu :

	Magnésium.	Acroléine.	Rendement par rapport à l'acroléine.
I.	92 g. (corresp. à 1 mol. 85 d'organomagnésien).	115 g. (1 mol.)	57,4 o/o
II.	78 g. (1 mol. 2)	150 g. (1 mol.)	43,4
III.	60 g. (1 mol.)	140 g. (1 mol.)	45,8
IV.	89 g. (1 mol.)	248 g. (1 mol. 2)	26,0

⁽¹⁾ E. P. KOHLER, *Am. chem. Journ.*, 1907, t. XXXVIII, p. 525.

⁽²⁾ R. LESPIEAU, *C. R.*, 1911, t. CLII, p. 880.

⁽³⁾ J. BAUDRENGHEIN a tout récemment préparé le vinylméthylcarbinol (*Bull. Soc. chim. Belg.*, 1923, t. XXXI, p. 160) et le rendement s'élève à 52 o/o quand la condensation est effectuée avec de l'acroléine stabilisée à l'hydroquinone (1 g. par molécule) ; il n'est que de 25 o/o environ avec l'acroléine non stabilisée.

Ce tableau montre clairement (le rendement de l'expérience II effectuée une seule fois étant supposé par défaut) que l'utilisation de l'acroléine est d'autant meilleure que la quantité de composé organo-magnésien introduite en réaction est plus élevée. Du point de vue économique cependant, il importe d'observer qu'entre les condensations effectuées suivant I et III, il y a une différence de 25 g. d'acroléine dans un sens et de 32 g. de magnésium en sens contraire ; or, à cette quantité de métal correspond 145 g. de bromure d'éthyle dans la préparation de l'organo-magnésien, sans compter une plus forte proportion d'éther anhydre.

Pratiquement, pour préparer les grandes quantités de vinyléthylcarbinol qui furent nécessaires au cours de ce travail, j'ai condensé les composants *molécule à molécule* et dépassé largement dans les dernières opérations le rendement indiqué.

Mais pour arriver à de bons résultats, il est indispensable de tenir compte des remarques suivantes :

1° Surtout pour les deux premiers termes de la série, la réaction est fortement exothermique : plus la condensation est effectuée à basse température, plus le rendement est élevé ; un refroidissement insuffisant conduit à des produits indistillables à la pression ordinaire. L'opération a été conduite dans un mélange de glace et de sel ; l'addition d'acroléine en solution dans au moins deux fois son volume d'éther anhydre a été faite très lentement, surtout au début ; enfin, pour assurer un refroidissement uniforme de toute la masse, on agite mécaniquement le magnésien pendant toute la durée de la condensation.

Kohler accuse pour l'expérience I, un rendement de 80 o/o que je n'ai jamais atteint : il est vrai que l'acroléine qu'il employait avait été préparée par déshydratation de la glycérine au moyen de l'anhydride borique et le produit que j'ai utilisé par déshydratation au bisulfate ; mais, comme les impuretés acides de l'acroléine ont été éliminées par agita-

tion avec du bicarbonate de sodium, impuretés qui seraient également nocives pour le vinylalcoylcarbinol formé, comme nous le verrons dans la remarque suivante, il faut sans doute rapporter cet insuccès à un refroidissement insuffisamment énergique des produits en réaction. La répétition de l'expérience de Kohler a d'ailleurs été effectuée tout au début de ces recherches. J'ajoute cependant que M. Lespieau n'a guère été plus heureux.

2° La décomposition du complexe est effectuée dans la glace, 24 heures après la condensation, d'abord avec la quantité théorique d'eau, et l'on termine par l'addition de la proportion d'acide nécessaire à la salification de la magnésie. La solution étherée décantée est lavée à l'eau, puis à la soude très diluée, puis de nouveau à l'eau; si l'on n'élimine pas toute trace d'acide, la solution étherée brunit fortement dans l'espace de quelques heures, et il y a production plus abondante d'un produit indistillable à la pression atmosphérique, au détriment du rendement en alcool. C'est pour cette raison sans doute que Wohl et Losanitsch dissolvaient la magnésie dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

3° La solution étherée est séchée sur sulfate de sodium anhydre et l'on procède à l'élimination du solvant. Cette distillation doit être effectuée au moyen d'un rectificateur très efficace; j'ai utilisé à cet effet une colonne Lebel à 5 éléments au moins. Dans une des premières expériences, où l'éther avait été éliminé sans précautions spéciales, il était resté 59 g. de vinyléthylcarbinol; par une nouvelle rectification du distillat au moyen d'une colonne, on a retrouvé 28 g. de l'alcool, correspondant donc à un entraînement de près de 50 o/o de la quantité recueillie primitivement.

4° Il est préférable de rectifier une première fois dans le vide le produit de la réaction. A côté de l'alcool non saturé attendu, il se forme en effet dans tous les cas des produits visqueux distillant à peu près, dans un vide d'une dizaine de millimètres, à la même température que l'alcool à la pression

ordinaire; or, la distillation du produit brut à la pression ordinaire s'accompagne vers la fin de déshydratation de ces fractions à point d'ébullition élevé.

La fraction recueillie dans un récipient bien refroidi est soumise à une seconde rectification qui peut alors être faite à la pression atmosphérique. Il est même bon de la sécher au préalable sur un peu de baryte anhydre, car les alcools retiennent énergiquement de l'eau. Wohl et Losanitsch l'ont observé pour le vinylméthylcarbinol; récemment M. Baudrenghien, étudiant la courbe de viscosité des mélanges d'eau et de ce même alcool a établi l'existence d'un hydrate à 4 H²O. MM. Locquin et Sung Wouseng ⁽¹⁾ signalent le même phénomène chez les dialcoylvinylcarbinols.

Les opérations étant ainsi conduites, les rendements suivants peuvent être atteints :

Vinylméthylcarbinol	29 0/0	Eb. 94- 96°
Vinyléthylcarbinol	48 à 50	114-118°
Vinylpropylcarbinol	40,7	133-134°
Vinylbutylcarbinol	35	153-156°

II. — Fractions supérieures.

Il s'agit des produits ne distillant pas à la pression ordinaire dans la préparation des vinylalcoylcarbinols et dont il vient d'être question dans la 4^e remarque. Ces résidus se produisent toujours en plus ou moins grande abondance : une partie distille dans un vide moyen de 10 à 20 mm., et il reste encore une fraction assez importante qui se prend en masse résineuse, cassante, par refroidissement.

M. Baudrenghien a observé un phénomène analogue dans la préparation du vinylméthylcarbinol; le résidu a l'aspect et la consistance de cire à cacheter et se laisse fractionner

(1) R. LOCQUIN et SUNG WOUSENG. *C. R.*, 1922, t. CLXXIV, p. 1552.

dans le vide en plusieurs produits. Il ajoute que ce résidu est minime quand la condensation est effectuée avec de l'acroléine stabilisée à l'hydroquinone.

Les essais de détermination de leur constitution ont porté sur les produits de queue de la préparation du vinyléthylcarbinol rectifiés plusieurs fois et distillant entre 142° et 144° sous 18 mm.

Sans entrer dans le détail des constitutions imaginées (acétal formé par condensation de l'acroléine avec le vinylalcoylcarbinol obtenu ⁽¹⁾, condensation de l'organo-magnésien avec l'aldol de l'acroléine, fixation sur le composé déjà formé d'une molécule de magnésien à l'endroit de la double liaison ⁽²⁾) aucune d'elles ne peut expliquer à la fois l'ensemble des résultats des expériences effectuées sur le produit. La dernière hypothèse doit d'ailleurs être écartée, car les produits décolorent le permanganate en solution alcaline et la solution chloroformique de brome, indices certains de la présence d'une double liaison au moins.

L'analyse élémentaire donne des chiffres très voisins d'un polymère du vinyléthylcarbinol et la cryoscopie permettrait de penser qu'il s'agit d'un trimère; par acétylation, on obtient un dérivé contenant 44,75 o/o d'acide acétique et par benzylation, le dérivé obtenu titre 40,8 o/o en acide benzoïque; dans l'oxydation chromique, on a mis en évidence la formation d'acide butyrique en quantité importante, d'acide propionique et d'acide acétique.

Kohler avait le premier attiré l'attention sur ces produits qu'il n'étudia pas plus avant et songea à des produits de polymérisation de l'alcool.

Dans la préparation du vinylisobutylcarbinol, C₇H₁₄O, M. Douris ⁽³⁾ a également isolé un produit de queue pour

⁽¹⁾ Voir H. PARISELLE. *Ann. Chim. Phys.*, 8^e série, 1911, t. XXIV; p. 319: préparation du butène-1-ol-4.

⁽²⁾ Voir R. LESPIEAU. *C. R.*, 1921, t. CLXXII, p. 1236: action du propylène dibromé-2-3 sur le bromure d'isopropyle-magnésium.

⁽³⁾ R. DOURIS, thèse Dr ès sciences, 1913, p. 35.

lequel l'analyse conduit approximativement à la formule $C^{10}H^{18}O^2$ où deux molécules d'acroléine entreraient en jeu.

Quoi qu'il en soit, la détermination de la constitution de ces fractions est un problème extrêmement complexe dont la solution reste à trouver : elles doivent être formées de plusieurs substances, car après une série très laborieuse de rectifications sur les produits fournis par plusieurs autres opérations, on a obtenu à l'analyse pour la fraction distillant entre 132 et 138° sous 13 mm. des chiffres voisins, mais assez différents de ceux trouvés la première fois pour la composition d'un polymère de l'alcool préparé.

III. — Allophanates.

La phényluréthane du vinylbutylcarbinol est liquide et ne cristallise pas dans le chlorure de méthyle bouillant, non plus que par séjour prolongé en un endroit frais. Je me suis alors adressé aux allophanates pour obtenir des combinaisons cristallisées des vinylalcoylcarbinols : ils se font avec la plus grande facilité en suivant les indications données par M. Béhal ⁽¹⁾.

Dans aucun cas, la présence d'uréthane n'a pu être mise en évidence, et ce fait confirme l'hypothèse émise par M. Béhal : il n'y aurait pas action successive sur l'alcool de deux molécules d'acide cyanique, mais plutôt réaction directe entre l'alcool et l'acide dicyanique au moment de la formation de ce dernier.

IV. — Dédoublément du vinylbutylcarbinol en ses inverses optiques.

Pour cet essai, on a transformé l'alcool en éther phtalique acide que l'on a combiné à la strychnine. Le sel alcaloïdique

(1) A. BÉHAL. *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1919, t. XXV, p. 473.

est soumis à la cristallisation fractionnée dans l'acétone. Des sels isolés, on fait retour aux phtalates acides par addition d'ammoniaque à la solution des sels dans de l'alcool faible, puis après séparation de la strychnine par acidification avec de l'acide chlorhydrique. On saponifie par la potasse les éthers acides et entraîne à la vapeur les alcools optiquement actifs ; il suffit d'extraire les distillats à l'éther et d'éliminer le solvant.

Cette opération de dédoublement a été facilitée par le fait qu'à la troisième recristallisation du sel le moins soluble, celui-ci possédait un pouvoir rotatoire sensiblement constant : le retour à l'alcool actif a permis de déterminer le pouvoir rotatoire absolu de l'isomère lévogyre. Au moyen de cette donnée, il est facile de calculer les proportions d'alcool dextrogyre et de racémique contenus dans la solution obtenue à partir du sel le plus soluble.

Pickard et Kenyon ⁽¹⁾ ont, par cette méthode dédoublé un grand nombre d'alcools secondaires de la forme $R-CHOH-R'$ et ont isolé des quantités appréciables des deux énantiomorphes : les alcools correspondant aux sels les plus solubles étaient transformés en éthers succiniques, puis en succinates d'alcoyle et d'un autre alcaloïde que l'on faisait cristalliser.

Ces transformations ont nécessité la mise en œuvre de proportions de produits que je n'aurais pu avoir à ma disposition : c'est ainsi que pour dédoubler le méthyléthylcarbinol, ils ont employé 965 g. de phtalate acide d'isobutyle et 1738 g. de brucine.

(¹) R. H. PICKARD et J. KENYON. *Chem. Soc.*, 1911, t. XCIX, p. 45 ; 1912, t. CI, pp. 620 et 1427 ; 1913, t. CIII, p. 1923 ; 1914, t. CV, pp. 830 et 1115.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Vinylalcoylcarbinols.

1° *Vinylméthylcarbinol, butène-1-ol-3*, C^4H^8O
ou $CH^2 = CH.CHOH.CH^3$.

On condense 156 g. d'acroléine avec de l'iodure de méthylmagnésium préparé à partir de 80 g. de magnésium et 500 g. d'iodure de méthyle, soit dans les proportions : 1 molécule d'acroléine pour 1 mol. 2 de magnésien. En suivant la technique indiquée, on isole 58 g. de buténol, Eb. = $94-96^{\circ}$ (29 o/o du rendement théorique) et 15 g. de produit bouillant entre 130 et 170° sous 13 mm. Les constantes physiques des vinylalcoylcarbinols préparés sont réunies plus loin.

2° *Vinyléthylcarbinol, pentène-1-ol-3*, $C^5H^{10}O$
ou $CH^2 = CH.CHOH.C^2H^5$.

Les essais ont surtout porté sur la préparation de ce composé pour lequel on obtient les meilleurs rendements, et c'est au cours de ces nombreuses préparations qu'ont été faites les remarques qui précèdent.

Je ne citerai que la dernière opération, la plus avantageuse, effectuée entre 2 molécules d'acroléine (112 g.) et 2 molécules de bromure d'éthyle-magnésium (48 g. Mg et 230 g. C^2H^5Br), condensation qui a donné 84 g. de vinyléthylcarbinol bouillant vers 37° sous 20 mm. ou entre 114° et 118° à la pression ordinaire, la majeure partie à 116° ; la quantité isolée correspond à 48,8 o/o du rendement théorique.

Dans tous les cas, on isole du produit de queue une fraction bouillant entre 146 et 150° sous 22 mm. ou entre 136 et 144° sous 13 mm., ou entre 140 et 150° sous 27 mm. (Voir plus loin § II).

3° *Vinylpropylcarbinol*, *hexène-1-ol-3*, $C^6H^{12}O$
ou $CH^2=CH.CHOH.C^3H^7$.

76 g. d'acroléine sont condensés avec un magnésien formé à partir de 39 g. de magnésium et 200 gr. de bromure de propyle normal, soit donc en proportions de 1 molécule du premier pour 1 mol. 2 du second; on recueille finalement : 55 g. de *vinylpropylcarbinol* bouillant à 133-134° (40,7 o/o de la quantité théorique) et le produit de queue entre 155 et 168° sous 13 mm.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1868; CO^2 , 0 g. 4893; H^2O , 0 g. 2077

Trouvé o/o : C, 71,43 H, 12,40.

Calculé o/o : C, 71,93 H, 12,08 pour $C^6H^{12}O$.

Les constantes physiques ont été déterminées sur une fraction passant exactement à 133°5.

4° *Vinylbutylcarbinol*, *heptène-1-ol-3*, $C^7H^{14}O$
ou $CH^2=CH.CHOH.C^4H^9$.

On condense 155 g. 5 d'acroléine avec un magnésien formé à partir de 80 g. de Mg et 465 g. de bromure de butyle normal, soit 1 molécule du premier pour 1 mol. 2 du second, et recueille (1) 110 g. de *vinylbutylcarbinol* bouillant à 153-156° (35 o/o de la quantité théorique).

Le résidu distillé dans le vide abandonne 28 g. passant entre 175 et 220° sous 20 mm. et il reste 34 g. d'une masse brunâtre amorphe se solidifiant par refroidissement.

(1) Il est bon de signaler que le bromure de butyle commercial employé contenait une certaine proportion d'alcool butylique non éthérifié : dans la rectification du produit de la réaction, on a recueilli 20 g. de liquide bouillant avant 153°. Après plusieurs tours, on a isolé environ 5 g. d'alcool butylique (Eb. = 116-118°) caractérisé par sa densité et sa transformation en acétate de butyle. Le même phénomène s'est reproduit dans une seconde expérience.

*Analyse :*Subst. : 0 g. 2040; CO₂, 0 g. 5478; H₂O, 0 g. 2254

Trouvé o/o : C, 73,23 H, 12,37.

Calculé o/o : C, 73,61 H, 12,36 pour C⁷H¹⁴O.

Les constantes physiques furent déterminées sur une fraction distillant entre 153°,5 et 154°.

Cryoscopie :

a) Benzène comme solvant (F. 5°2) : 26 g. 883.

Substance	Concentration o/o	Abaissement	Poids moléculaire
0,4832	1,79	0°70	125,3
0,7797	2,90	1,07	132,8
1,0967	4,08	1,42	140,7

On sait qu'avec les composés à fonction alcool et en employant le benzène comme solvant, il faut ramener à la concentration nulle : on obtient ainsi la valeur 113,3 au lieu de 114 calculé.

b) Bromure d'éthylène comme solvant : 65 g. 583.

Substance	Concentration o/o	Abaissement	Poids moléculaire
0,6396	0,97	0°90	128,2
0,9174	1,39	1,25	132,3

Pour la concentration nulle, le poids moléculaire serait de 119,5 : l'accord est moins bon.

5° Principales constantes physiques des vinylalcoylcarbinols

J'ai réuni ci contre les résultats indiqués par les auteurs antérieurement à ce travail et les mesures que j'ai effectuées.

Le calcul d'erreurs montre que les déterminations effectuées au cours de ce travail sont connues : les densités avec trois décimales exactes, et les indices de réfraction (appareil Pulfrich) avec quatre ; les chiffres incertains sont imprimés en caractères italiques plus petits.

L'extrapolation des valeurs de la densité ou de l'indice de

Eb.	Densités	Indices de réfraction	Pouvoir réfringent moléculaire (1)		
			trouvé	calculé (B)	calculé (R. E.)
Vinylméthylcarbinol	96-97° (2) 97°-4-97°-5 sous 763 ^{mm} , 6 (3) 94-96°	$D_4^0 = 0,8482$ (3) $D_4^{20} = 0,831$ (3) $D_4^{22} = 0,8357$	21,57 (3) 21,38	21,64	21,73
Vinyléthylcarbinol	114°-114°-5 (4) 114-116° (5) 37° sous 20 mm.	$D_0 = 0,856$ (4) $D_4^0 = 0,8568$ $D_4^{22} = 0,8395$	25,96	26,24	26,34
Vinylpropylcarbinol	133°-5-134°	$D_4^0 = 0,8514$ $D_4^{22} = 0,8356$	30,52	30,84	30,96
Vinylbutylcarbinol	153°-5-154°	$D_4^0 = 0,8523$	35,13	35,45	35,58

(1) On a indiqué les valeurs calculées, soit au moyen des chiffres de Brühl reproduits dans le Memento du chimiste de MM. Haller et Girard, soit en utilisant les chiffres différents de Roth et Eisenlohr, d'où les indications abrégées (B) et (R. E.).

(2) A. WOHL et M. S. LOSNITSCH (*loc. cit.*).

(3) J. BAUDRENGHIEN (*loc. cit.*).

(4) G. WAGNER (*loc. cit.*).

(5) E. P. KOHLER (*loc. cit.*).

réfraction pour le calcul du pouvoir réfringent moléculaire lorsque l'une de ces valeurs n'a pas été prise à deux températures différentes, a été faite en se servant des corrections indiquées par Perkin, Knops et Falk et tirées du livre de Roth et Eisenlohr (1), soit : 0,00093 pour un changement de température de 1° dans la densité (moyenne des valeurs sur 39 corps différents) et 0,00045 pour la même variation dans l'indice de réfraction (moyenne sur 26 de ces corps).

Remarques. — a) Les points d'ébullition ne sont guère inférieurs que d'un à deux degrés aux constantes des alcools saturés correspondants : le méthyléthylcarbinol bout à 99°, le diéthylcarbinol à 116°,5 et l'éthylpropylcarbinol à 135°.

b) On observera qu'il n'y a dans aucun cas exaltation du pouvoir réfringent moléculaire expérimental sur la même constante calculée.

c) Les différences trouvées pour le CH^2 sont : 4,58, 4,56, 4,61, soit en moyenne 4,58, et les valeurs de cet incrément indiquées par les physiciens sont : 4,603 par Brühl et 4,618 par Roth et Eisenlohr.

II. — Fractions supérieures.

1° Fractionnement du produit distillant dans le vide et retiré de la préparation du vinyléthylcarbinol.

92 g. de liquide à saveur amère, assez brûlante, fortement camphrée, complètement insoluble dans l'eau et provenant de plusieurs préparations sont soumis à un fractionnement de 5 tours. Sous 18 mm., on recueille finalement : 10 g. au-dessous de 140°, 13 g. de 140° à 142°, 30 g. de 142° à 144°, 18 g. de 144° à 146°, 10 g. de 146° à 156° ; les deuxième et troisième fractions sont incolores, la quatrième à peine

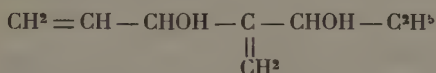
(1) Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig, 1911.

teintée en jaune, la cinquième un peu plus colorée; toutes réduisent le permanganate en solution alcaline.

La détermination des densités et des indices de réfraction montre que l'on a affaire à un corps pur ou à un mélange de stéréoisomères passant entre 140^0 et 146^0 sous 18 mm. :

Fraction	$140-142^0$	$D_4^{22} = 0,935$	$N_D^{21} = 1,4563$
—	$142-144$	$D_4^{23} = 0,935$	$N_D^{24} = 1,4553$
—	$144-146$	$D_4^{23} = 0,936$	$N_D^{25} = 1,4553$

Les chiffres calculés et trouvés pour le pouvoir réfringent moléculaire seraient en parfait accord pour le composé $C^8H^{14}O^2$:



résultant de l'action du bromure d'éthyle-magnésium sur l'aldol de l'acroléine :

R. M. trouvé : 41,29 ; Calculé (B) : 41,17 ; (R. E.) : 41,26.

2° Analyses.

Elles ont été effectuées sur la fraction $142-144^0$ sous 18 mm., la plus importante :

	Substance	CO ²	H ² O
I	0,3237	0,8218	0,3374
II	0,3054	0,7784	0,3172
III	0,2417	0,6129	0,2474
	I	II	III
C o/o	69,23	69,51	69,15
H o/o	11,66	11,63	11,46

Le diol précédent $C^8H^{14}O^2$ a une composition centésimale trop éloignée :

C o/o.	67,6	H o/o.	9,85
----------------	------	----------------	------

Le désaccord est encore plus prononcé par comparaison avec les chiffres que donnerait un acétal de l'acroléine.

Ces analyses correspondraient mieux à un polymère du vinyléthylcarbinol ($C^5H^{10}O$)ⁿ qui donnerait théoriquement :

C o/o. . . . 69,7 H o/o. . . . 11,71

Ajoutons que des produits provenant d'autres préparations de vinyléthylcarbinol se sont laissé fractionner beaucoup plus difficilement et que l'analyse a fourni les chiffres suivants pour la fraction principale 132-138° sous 13 mm. :

	Substance	CO ²	H ² O
I	0,2110	0,5303	0,2044
II	0,1980	0,4992	0,1923
		I	II
C o/o		68,54	68,69
H o/o		10,76	10,79

La composition des produits est donc différente d'une opération à une autre.

3° Cryoscopie.

a) Benzène comme solvant :

Benzène	Substance	Conc. o/o	Abaissement	Poids moléculaire
22,056	0,5695	2,58	0°44	287
28,145	0,8904	3,16	0,54	286
28,145	1,4434	5,12	0,75	334
22,056	2,1647	9,81	1,16	418.

La construction de la courbe donne à l'origine un poids moléculaire de 240 : calculé pour un trimère du vinyléthylcarbinol, 258, et pour l'acétal acroléinique du vinyléthylcarbinol, 210.

b) Bromure d'éthylène comme solvant : 58 g. 122 :

Substance	Conc. o/o	Abaissement	Poids moléculaire
1,054	1,81	0°79	272.6
1,539	2,64	1,04	302

Pour la concentration nulle, le poids moléculaire trouvé 210 est juste celui de l'acétal, mais nous avons vu que les résultats de l'analyse s'écartent trop des chiffres théoriques pour admettre cette constitution.

4° Acétylation.

5 g. du produit sont additionnés de 15 g. d'anhydride acétique et de 1 g. d'acétate de sodium fondu et l'on maintient ce mélange au bain d'huile entre 165° et 175° pendant 10 heures. On distille à sec dans le vide pour séparer le sel, puis rectifie d'abord à la pression ordinaire, ensuite dans le vide ; après élimination de l'acide acétique et de l'anhydride en excès, on recueille 5 g. 50 d'un liquide distillant à 148-150° sous 20 mm. que l'on maintient plusieurs jours dans le vide sur de la chaux pour éliminer toute trace d'anhydride acétique.

Analyse.

	Substance	KOH alc. N.	Ac. acétique o/o
I	0,4150	3 cm ³ 1	44,8
II. . . .	0,4638	3 cm ³ 45	44,7

Un polymère du vinyléthylcarbinol fixant une molécule d'acide acétique par molécule d'alcool titrerait 46,8 o/o d'acide acétique ; le diol envisagé plus haut titrerait 32,6 o/o s'il était monoacétylé et 53,1 o/o s'il était diacétylé ; quant à l'acétal qui pourrait échanger ses alcoyles contre des acétyles — Claisen (1) a montré en effet que dans l'acétal ordinaire maintenu 3 heures à 150° avec de l'anhydride acétique, il y a échange entre un éthyle et un acétyle — l'accord est encore moins bon : 32 o/o pour un monoacétylé et 75 o/o pour un diacétylé. Ces deux dernières hypothèses semblent devoir être définitivement écartées.

(1) L. CLAISEN, *Ber.*, 1898, t. XXXI, p. 1018.

5° *Benzoylation.*

Dans 5 g. de produit mêlé à 65 cm³ de soude à 10 o/o, le mélange étant agité mécaniquement, on verse peu à peu 15 g. de chlorure de benzoyle (méthode Schotten-Baumann). La température s'élève d'une vingtaine de degrés; après addition de 200 cm³ de soude à 2 o/o. une huile de densité supérieure à celle de la solution se sépare. On la recueille, épuise la solution à l'éther, sèche le tout sur sulfate de sodium anhydre et élimine le solvant, puis rectifie dans le vide : sous 10 mm., on recueille vers 180°, 2 g. d'un liquide jaunâtre.

Analyse.

	Substance	KOH alc. N	Ac. benzoïque o/o
I	0,4588	3 cm ³	39,8
II. . . .	0,9190	6 cm ³ 2	40,8

Le chiffre théorique pour un dérivé benzoylé du vinyl-éthylcarbinol serait 64,2 o/o.

6° *Oxydation.*

4 g. de substance sont agités avec la solution suivante : bichromate de sodium, 15 g., acide sulfurique, 20 g. et eau 200 g. Après 36 heures la coloration du mélange est encore nettement brune; on le porte alors 2 heures au bain-marie bouillant et le gaz qui se dégage trouble abondamment l'eau de baryte. Au bout de ce temps, la liqueur est entièrement réduite. On ajoute encore 100 cm³ de solution chromique, 300 cm³ d'eau et distille en séparant 5 fractions.

Le titre acidimétrique de chacune d'elles est déterminé après les avoir filtrées sur papier mouillé pour séparer quelques gouttelettes huileuses entraînées :

Fractions	1	2	3	4	5
Volume recueilli en cm ³ .	69	104	92	92	88
Acidité en SO ⁴ H ² o/oo .	8,07	4,49	1,58	1,32	1,08

Pour la caractérisation des acides volatils formés, j'ai utilisé une méthode très ancienne de séparation fractionnée, due à Liebig, reprise par M. Guerbet ⁽¹⁾, que j'ai combinée à la méthode classique de Duclaux ⁽²⁾.

La moitié de chacune des fractions est saturée exactement par la soude ; on y ajoute l'autre moitié et distille en recueillant le distillat jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'acide. 1, 2... donnent ainsi 1_a, 2_a...

Le résidu de la distillation est additionné d'un excès d'acide sulfurique et soumis également à la distillation jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'acide volatil. on obtient ainsi 1_b, 2_b...

Pour caractériser les acides dans chacune des liqueurs, on les transforme en sels de baryum qu'on analyse. A cet effet, on neutralise les différentes fractions par de l'eau de baryte en excès ; l'excès de baryte est précipité par un courant de gaz carbonique, on fait bouillir, filtre et évapore la liqueur à

(1) M. GUERBET, *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, 1902, t. XXVII, p. 76.

(2) E. DUCLAUX, *Traité de microbiologie*, t. III, p. 385. Il sera fait très fréquemment appel à cette méthode physicochimique de détermination des acides volatils qui m'a rendu les plus grands services au cours de ce travail. Il est bon de faire remarquer que pour retrouver les courbes théoriques de Duclaux, il est essentiel de tenir compte de la proportion d'acide fixée par l'alcalinité du verre ou mieux d'opérer dans un ballon en verre bien neutre : en d'autres termes, si l'on dose d'une part l'acidité totale des 110 cm³ avant la distillation sur une partie aliquote de la liqueur ce qui correspond à N cm³ de solution alcaline et que, d'autre part, on détermine cette même valeur en additionnant les n cm³ de solution alcaline nécessaires à la neutralisation des 100 cm³ qui ont distillé et les n' cm³ exigés pour la neutralisation des 10 cm³ restant dans le ballon, on obtient un chiffre N' le plus souvent différent et < N.

Pour établir la courbe, on prend naturellement les points $\frac{100 n_1}{N'}$, $\frac{100 n_2}{N'}$..., n₁, n₂ représentant le nombre de cm³ de liqueur alcaline neutralisant les 10, 20... premiers cm³ distillés.

A noter enfin que les déterminations de Duclaux ont été faites au moyen de l'eau de chaux et du tournesol comme indicateur : en se servant de soude et de phtalcéine, on retrouve à très peu près les mêmes valeurs (voir III^e partie : Oxydation du dibromo-1-2-pentanol-3).

sec. Après séchage du sel à 110° , on le pèse et effectue un dosage de baryum.

Les liquides filtrés provenant des analyses précédentes et contenant les acides libres peuvent être de nouveau fractionnés et donner des fractions $1a_1$, $1a_2$ correspondant à $1a$; $1b_1$ et $1b_2$ à $1b$, etc...

On peut également sur ces solutions, $1a_1$, $1a_2$, $1b_1$..., ce qui est plus rapide, effectuer des distillations sur 110 cm^3 , recueillant successivement 10 prises de 10 cm^3 dont on détermine le titre au moyen d'une solution alcaline : il suffit de calculer en centièmes les proportions d'acide contenues dans les 10, 20, 30... premiers cm^3 et de comparer aux chiffres ou aux courbes de Duclaux :

Fractions	Sel de Ba	SO^4Ba	Ea o/o
$1a$	0,8640	0,6656	45,29
$2a$	0,6796	0,5190	44,90
$3a$	0,2030	0,1550	44,89
$4a$	0,1697	0,1303	45,14
$5a$	0,1521	0,1202	46,50
$1b$	0,7202	0,5727	46,76
$2b$	0,6667	0,5373	47,38
$3b$	0,1632	0,1306	47,05
$4b$	0,1730	0,1420	48,26
$5b$	0,1440	0,1200	49,00

Théorie Ba o/o : Butyrate 44,05, Propionate 48,41, Acétate 53,73.

Ce premier fractionnement montre déjà que les trois acides correspondants sont probablement présents.

Le second fractionnement confirme cette manière de voir : sur les solutions séparées, on suit la méthode de Duclaux. Je ne rapporte ci-dessous que les résultats les plus voisins des chiffres théoriques :

Cm ³	1a ₁	Acide butyrique	1a ₂	Acide propionique	3b ₂	Acide acétique
10	16,4	17,3	12,5	11,5	7,4	5,9
20	29,7	32,7	23,6	22,8	15,5	12,2
30	42,7	47	34,7	33,5	22,9	18,7
40	54,7	58,5	45,1	44	29,8	25,6
50	64,9	68,8	54,4	54	37,3	32,7
60	73,1	77,5	63,8	63,3	44,8	40,4
70	80,9	84,3	71,6	72,5	52,8	48,7
80	87,6	90,5	79,2	81	60,9	57,5
90	92,6	94,6	86,7	88,5	70,1	67,5
100	97,4	97,5	93,1	95	79,8	80,0

Je me suis en outre assuré que le sel de baryum de l'acide en C⁴ n'était pas le sel de l'acide crotonique (Ba o/o : 44,6) : il a été vérifié que celui-ci fixe quantitativement une molécule de brome alors que le sel isolé n'en absorbe pratiquement pas pendant le même temps.

De tous ces essais, il est prématuré de conclure à une constitution déterminée pour la partie distillant dans le vide de la préparation du vinyléthylcarbinol. S'il s'agit d'un trimère de cet alcool, il n'est pas commode d'en imaginer une structure telle que le corps s'acétyle, se benzoyle dans les proportions indiquées et donne par oxydation les acides acétique, propionique et surtout butyrique. Les résultats qui précèdent pourront cependant servir dans la suite à son édification.

III. — Allophanates. Phényluréthane du vinylbutylcarbinol.

1° Allophanate de vinylméthylcarbinol.



On dirige les vapeurs d'acide cyanique dans 5 g. de vinylméthylcarbinol : il y a prise en masse de la substance après absorption de 2 g. 5 d'acide cyanique (théorie 5 g. 9). On

Ann. de Chim., 9^e série, t. XIX (Mai-Juin 1923)

lave le produit de la réaction à l'éther, indication donnée par M. Béhal pour séparer en général l'uréthane qui accompagne l'allophanate. L'éther étant évaporé, il reste un résidu qui, recristallisé dans l'alcool absolu, fond au même point que l'allophanate ; de plus, le produit résiduel après évaporation à sec de la liqueur mère de cristallisation présente également le même point de fusion ; enfin, le mélange de ces substances fond encore à la même température. Il ne s'est donc pas formé d'uréthane, et l'éther n'a dissous que de l'allophanate.

L'éther allophanique recristallisé dans l'alcool absolu se présente en fines aiguilles soyeuses, feutrées, parfois associées en macles, F. 151°-152°.

Dosage d'azote (Kjeldahl) (1) :

Subst., 0 g.	2397	SO ⁴ H ² 0,5N :	6 cm ³ ₁
Trouvé No/o :	17,8	Calculé o/o :	17,7 pour C ⁶ H ¹⁰ O ³ N ² .

2° *Allophanate de vinyléthylcarbinol.*

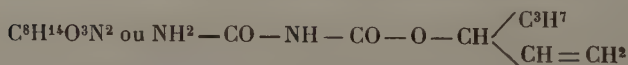


4 g. d'acide cyanique (il en faudrait 5 pour une réaction intégrale) sont absorbés par 5 g. de vinyléthylcarbinol. L'allophanate fond à 152°-153° (recristallisé dans l'alcool absolu). Il ne s'est pas formé d'uréthane, la remarque s'applique d'ailleurs à toute la série de ces éthers allophaniques.

Dosage d'azote :

Subst., 0 g.	169 ²	SO ⁴ H ² 0,1N :	19 cm ³ ₃
Trouvé No/o :	15,9	Calculé o/o :	16,2 pour C ⁷ H ¹² O ³ N ² .

3° *Allophanate de vinylpropylcarbinol.*

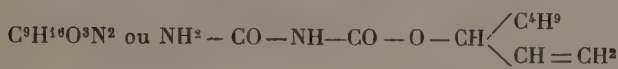


(1) Destruction par l'acide sulfurique 30 cm³ additionné de sulfate de potassium 20 g.

F. 139°5-140°.

Dosage d'azote :

Subst.,	0 g. 2672	SO ⁴ H ² 0,5N : 5 cm ³ 7
Trouvé N o/o :	14,9	Calculé o/o : 15,05 pour C ⁸ H ¹⁴ O ³ N ² .

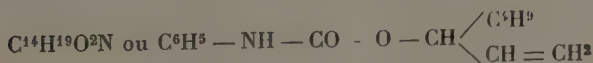
4° Allophanate de vinylbutylcarbinol.

Dans 5 g. de vinylbutylcarbinol, on fait passer de l'acide cyanique entraîné par un courant lent de CO² : il se produit une opalescence manifeste après 2 heures, et l'augmentation de poids est de 2 g. 20 (théorie 3 g. 70) après 4 heures. Le lendemain, la masse caséeuse obtenue est délayée au mortier dans l'éther absolu ; on laisse en contact 24 heures, essore, lave à fond par le même solvant et fait recristalliser dans l'alcool absolu. On recueille successivement des lots de cristaux d'allophanates, A₁, A₂, A₃, A₄, tous F. à 156°5-157°. La partie soluble dans l'éther est également, après élimination du solvant, mise à cristalliser dans l'alcool absolu ; les fractions U₁, U₂, U₃ successivement obtenues présentent le même point de fusion, 156°5-157°. Un mélange de A₁, A₂ et U₁ fond à la même température.

Dosages d'azote :

	Substance	SO ⁴ H ² 0,1N	N o/o
A ₁	0 g. 1912	19 cm ³ 75	14,4
U ₁	0 g. 2108	21 cm ³ 8	14,4
	Calculé pour C ⁹ H ¹⁶ O ³ N ²		14

On remarquera que les points de fusion de ces quatre allophanates suivent la loi de l'alternance.

5° Phényluréthane du vinylbutylcarbinol.

On chauffe 4 g. de vinylbutylcarbinol avec 4 g. d'isocyanate de phényle à 200°, pendant une heure, après laquelle le mélange ne sent plus l'odeur forte du carbanile. 10 cm³ d'éther de pétrole sont ajoutés après refroidissement et le liquide est filtré pour séparer les cristaux de diphenylurée.

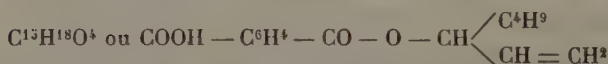
Après élimination du solvant et deux tours de rectification, on recueille 3 g. 30 de phényluréthane passant à 200°-202° sous 24 mm., ne cristallisant pas dans CH³Cl bouillant.

Dosage d'azote :

Subst, 0 g. 3033	SO ⁴ H ² 0,1N : 12 cm ³ 7
Trouvé No/o : 5,86	Calculé o/o : 6 pour C ¹⁴ H ¹⁹ O ² N.

IV. — Dédoublément du vinylbutylcarbinol en ses inverses optiques.

1° Phtalate acide de vinylbutylcarbinol.



On a suivi la méthode de M. Haller ⁽¹⁾. 34 g. 2 de vinylbutylcarbinol et 44 g. 4 d'anhydride phtalique (proportions équimoléculaires) sont chauffés 15 heures au bain d'huile à 110°-120°, puis 5 heures à 190°-200°; le mélange cristallise par refroidissement. On le dissout dans une solution très diluée de carbonate de sodium (32 g. dans 2.000 cm³ d'eau) et l'on épuise soigneusement la solution à l'éther pour enlever l'alcool non combiné et le phtalate neutre qui pourrait se former. De cette solution étherée après élimination du solvant, on retire quelques grammes de vinylbutylcarbinol. Dans la solution alcaline on fait passer un violent courant d'air pour chasser complètement l'éther; on acidifie ensuite

(1) A. HALLER, *C. R.*, 1889, t. CVIII, p. 456.

par ClH et il se précipite une huile de densité supérieure à celle de la solution.

Après épuisement au chloroforme, séchage de la solution chloroformique et élimination du solvant, d'abord au bain-marie à la pression ordinaire, puis dans le vide, le résidu cristallise après 12 heures de repos au frais. Plusieurs recristallisations dans l'éther de pétrole ($\text{Eb.} < 65^\circ$) donnent finalement 19 g. 50 de phtalate acide dont le point de fusion est peu net ($57^\circ\text{-}60^\circ$).

Analyse. — Titrage acidimétrique dans de l'alcool neutre avec l'alizarine sulfonée comme indicateur :

	Substance	NaOH 0,1N	P. M.
I. . . .	0 g. 2105	8 cm ³	263,1
II. . . .	0 g. 2330	8,85	263,2
	Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{18}\text{O}^4$		262

2° *Phtalate de strychnine et de vinylbutylcarbinol.*

15 g. de phtalate acide de vinylbutylcarbinol dissous dans 25 cm³ de chloroforme sont mélangés à 19 g. 10 de strychnine dissous dans 100 cm³ du même solvant (proportions équimoléculaires) ; le chloroforme est distillé jusqu'à sirop épais que l'on solubilise vers 60° dans l'acétone ajoutée progressivement : 1.000 cm³ sont nécessaires.

Après 12 heures de repos au frais, cette solution acétonique dépose un lot de cristaux A qu'on recueille (9 g.) et remet à cristalliser dans l'acétone (450 cm³) comme précédemment. On obtient 4 g. 70 de cristaux B ($\alpha_D = -24^\circ 15$ dans l'alcool à 95° , $c = 1,018$) et une recristallisation de ce lot dans 290 cm³ d'acétone donne 3 g. de C ($\alpha_D = -24^\circ 23$, $c = 1,224$). Le pouvoir rotatoire est resté sensiblement constant.

Les eaux mères du sel le moins soluble A sont concentrées et donnent 4 g. d'un lot A_1 ($\alpha_D = -23^\circ 2$, $c = 0,917$).

La liqueur mère de ce dernier sel (140 cm³) est encore concentrée de moitié, puis des deux tiers, mais l'on ne

recueille plus de cristaux : le sel dissous est extrêmement soluble et il doit en rester 21 g., car A + A₁ font 13 g. sur 34 introduits. De fait, en évaporant à sec, on retrouve 20 g. de sel très soluble (lot S).

3° Passage à l'alcool lévogyre.

1 g. 341 de C sont broyés au mortier avec 30 cm³ d'ammoniaque au cinquantième, et l'on fait passer dans un ballon jaugé de 50 cm³ ; le mortier est rincé à l'eau distillée et le contenu du ballon complété jusqu'au trait de jauge. On agite et essore la strychnine libérée.

Le filtrat (phtalate de vinylbutylcarbinol et d'ammoniaque) examiné au tube de 5 dm. donne une déviation de — 40', ce qui correspond tous calculs faits à $\alpha_D = -1006$ ($c = 1,24$) pour le phtalate double formé.

La solution aqueuse du sel d'ammonium est acidifiée par ClH dilué et extraite soigneusement au chloroforme ; après séchage au Cl²Ca de la solution chloroformique et distillation du solvant, le résidu est dissous dans de l'alcool à 95° et le volume amené à 50 cm³ : déviation au tube de 5 dm. de — 40'. Le titrage acidimétrique effectué sur 10 cm³ indique que 50 cm³ de solution alcoolique renferment 0 g. 616 de phtalate, d'où pour $\alpha_D = -1008$.

Les 40 cm³ restants, contenant par conséquent 0 g. 492 de phtalate acide gauche correspondant à 0 g. 214 d'alcool lévogyre, sont traités par 1 g. de KOH dissous dans 3 cm³ d'eau et l'on maintient à l'ébullition à reflux pendant 20 minutes. Après refroidissement et séparation du phtalate de potasse par filtration, on complète à 50 cm³ avec de l'alcool à 95° et passe au polarimètre.

La déviation est de — 30' au tube de 5 dm., ce qui correspond à un pouvoir rotatoire absolu $\alpha_D = -233$ pour le vinylbutylcarbinol lévogyre ($c = 0,42$).

4° Passage à l'alcool dextrogyre mélangé de racémique

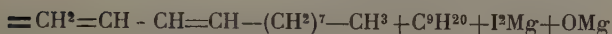
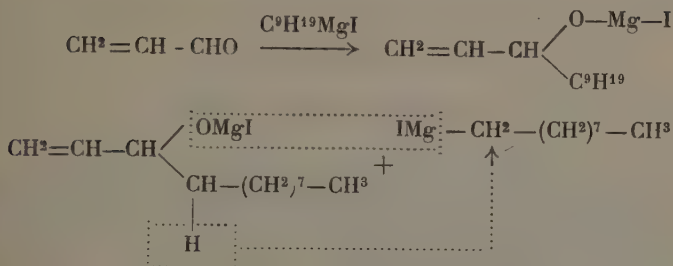
Le lot S (20 g.) et 20 cm³ d'alcool à 95° sont introduits dans un ballon jaugé de 250 cm³ et l'on alcalinise par de l'ammoniaque jusqu'à odeur franche, puis complète à 250 avec de l'eau distillée. La strychnine est essorée et le filtrat accuse une déviation de + 30' au tube de 5 dm.

La solution ammoniacale est acidifiée par ClH au cinquième et traitée comme dans le cas de l'alcool gauche. La solution alcoolique du phtalate acide droit est colorée : elle est clarifiée par digestion avec du noir animal ; elle est complétée à 100 cm³ après filtration. Un titrage acidimétrique donne la proportion d'éther contenu : 4 g. 97. La déviation observée étant de + 25' au tube de 2 dm., la valeur de α_D est de + 4°1.

L'alcool de la solution est distillé et le résidu est saponifié de la manière suivante : addition de 3 g. de potasse dissous dans 20 cm³ d'eau et entraînement à la vapeur. Le distillat sur lequel l'alcool libéré surnage est extrait à l'éther ; on sèche la solution éthérée, élimine le solvant et introduit le résidu dans une fiole jaugée de 10 cm³ ; on complète avec de l'alcool à 95°. La déviation observée est de 3°4' au tube de 2 dm. ; en supposant que l'alcool ait été intégralement entraîné (2 g. 17 correspondant aux 4 g. 97 de phtalate acide), on aurait $\alpha_D = 7°05$.

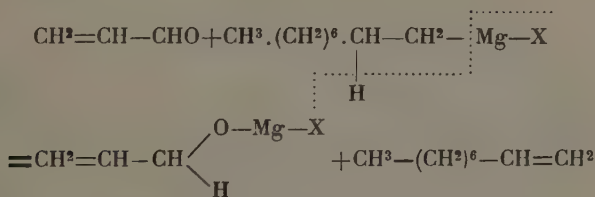
L'alcool gauche provenait d'un sel dont le pouvoir rotatoire était pratiquement constant ; le pouvoir rotatoire de $-23°3$ étant considéré comme exact, on voit que l'alcool obtenu à partir des sels les plus solubles est constitué par 30 o/o d'alcool droit et 70 o/o de racémique ou encore 65 o/o d'alcool droit et 35 o/o d'alcool gauche. Pour l'obtenir lui-même pur, il faudrait salifier l'éther phtalique acide par une base telle que le sel de l'alcool droit soit le moins soluble. Ce travail n'a pas été entrepris, les résultats précédents paraissant suffisamment démonstratifs du dédoublement du vinylbutylcarbinol.

(¹) Voir J. LEROIDE, *Ann. Clim.*, 9^e série, 1921, t. XVI, p. 360.



La formation concomitante du dodécadiène-1-3 n'a pu être mise en évidence.

Quant au nonène, outre la première interprétation donnée, on peut imaginer dans la condensation le second mécanisme suivant : coupure du magnésien suivant la ligne en pointillé, fixation de $-\text{MgX}$ sur l'oxygène aldéhydique à la manière ordinaire et d'un atome d'hydrogène au lieu du radical nonyl sur le carbone voisin :



Il se formerait en même temps de l'alcool allylique : ce composé n'a pas été identifié, le produit de la réaction ayant été rectifié sous 10 mm., la petite quantité ayant pu prendre naissance a été entraînée dans la trompe.

Enfin, on devait s'attendre à la formation importante d'octadécane issu de l'action du magnésium sur deux molécules d'iodure de nonyle.

Il n'est donc pratiquement guère possible par la méthode proposée d'obtenir l'alcoylglycérine à douze atomes de carbone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1° Iodure de nonyle, $C^9H^{19}I$.

Cet alcoylhalogène a été préparé en suivant les indications de Möslinger ⁽¹⁾ : saturation par IH gazeux du nonanol à froid, puis chauffage au bain-marie pour séparer la couche d'acide iodhydrique dissous.

Le produit séché et rectifié passe incolore à 111^0-113^0 sous 12 mm., la majeure partie à 112^05 . Krafft ⁽²⁾ a indiqué 117^0 sous 15 mm., et en outre les constantes suivantes :

$$D_0 = 1,3052$$

$$D_{16} = 1,2874$$

J'ai trouvé :

$$D_4^0 = 1,2998$$

$$D_4^{12} = 1,2875$$

$$N_D^{12} = 1,4901$$

R. M. trouvé : 56,8

Calculé (B) : 56,6

(R. E.) : 56,56

2° Vinylnonylcarbinol, dodécène-1-ol-3, $C^{12}H^{24}O$
ou $CH^2 = CH.CHOH.C^9H^{19}$.

On condense 28 g. d'acroléine (0 mol. 5) avec un magnésien formé à partir de 12 g. de magnésium et de 126 g. 5 d'iodure de nonyle ; après rectifications d'abord dans le vide, puis des portions légères à la pression ordinaire, on isole :

a) 10 g. d'un liquide bouillant à 146^0-149^0 , la majeure partie passant à 146^05-147^0 et qui est un *mélange de nonane et de nonène*. La constance du point d'ébullition avait fait d'abord songer à un corps pur non saturé car il fixait le brome. On avait pris la densité et l'indice :

$$D_4^0 = 0,740$$

$$D_4^{16} = 0,728$$

$$N_D^{15,5} = 1,4108$$

L'hypothèse d'un dodécadiène étant écartée à cause du

(1) W. MÖSLINGER, *Lieb. Ann.*, 1887, t. CLXXXV, p. 55.

(2) F. KRAFFT, *Ber.*, 1886, t. XIX, p. 2221.

point d'ébullition trop peu élevé, je pensais avoir isolé du nonène :

R. M. trouvé : 42,95 Calculé (B) : 43,29 (R. E.) : 43,13

En tentant la bromuration du composé, la moitié seulement se laissa bromer, l'autre moitié par rectification distilla vers 40°-42° sous 7 mm., et repassa à 148°-149° à la pression ordinaire (nonane 149°5) ; il s'agissait donc d'un mélange de carbure saturé et d'un carbure non saturé.

La densité de la fraction 148°-149° est de 0,773 à 19°, chiffre un peu trop élevé pour le nonane ($D^{20} = 0,717$) ; mais l'analyse apprit par ailleurs que le produit renfermait encore quelques centièmes de brome, il était donc souillé d'une certaine quantité du dérivé bibromé du carbure non saturé et la proportion isolée ne permettait pas une rectification plus avancée.

La partie bromée passe à 125°-128° sous 11 mm. et donne à l'analyse les chiffres suivants :

	Substance	BrAg	Br o/o
	—	—	—
I. . . .	0,3378	0,4375	55,1
II. . . .	0,3040	0,3995	55,9
	Calculé pour $C^9H^{18}Br^2$		55,9

Il s'agissait donc du *dibromononane*.

Le liquide distillant à 146°-149° était bien constitué par un mélange de nonane et de nonène.

b) Une seconde fraction moins importante (6 g.) distille dans le vide entre 100° et 110° sous 10 mm. et après rectification soignée sur cette petite quantité, on parvient à la séparer nettement en deux parties : l'une bouillant à 99°-102° sous 9 mm., l'autre vers 112° sous la même pression.

La première est vraisemblablement constituée par un mélange d'iodure de nonyle non transformé en magnésien et de vinylnonylcarbinol.

En effet, l'analyse qualitative révèle la présence d'iode et la combustion donne les résultats suivants :

	Substance	CO ²	H ² O
	—	—	—
I	0,4220	1,0289	»
II	0,2833	0,6858	0,3148
	C	H	
	—	—	
I Trouvé o/o . . .	66,5	»	
II. Trouvé o/o . . .	66,1	12,34	
Calculé o/o . . .	42,5	7,4	pour C ⁹ H ¹⁹ I
Calculé o/o . . .	78,26	13,04	pour C ¹² H ²⁴ O

La partie distillant vers 112° sous 9 mm. est du *vinyl-nononlcarbinol* ; la petite quantité isolée est bromée en solution dans l'éther anhydre. Après élimination du solvant, maintien sur de la soude dans le vide pendant 48 heures, et rectification, on obtient 1 g. de produit distillant entre 170° et 173° sous 12 mm.

Analyse :

Subst., 0 g. 1896 BrAg, 0 g. 2050
 Trouvé Br o/o : 46,5 Calculé : 46,51 pour C¹²H²⁴OBr²

Il s'est donc fait du *dibromo-1-2-dodécanol-3*, CH²Br. CHBr.CHOH.C⁹H¹⁹, dans la bromuration, et le produit primitif était bien le *vinyl-nononlcarbinol*.

c) La dernière fraction (10 g. environ) distille entre 175° et 180° sous 10 mm. et cristallise par refroidissement. Par recristallisation dans l'alcool, il se forme de magnifiques cristaux feutrés, fusibles à 28°, température indiquée récemment par M. Gascard (1) pour l'octadécane.

(1) A. GASCARD, *Ann. Chim.*, 9^e série, 1921, t. XV, p. 340.

CHAPITRE III

Bromuration des vinylalcoylcarbinols.

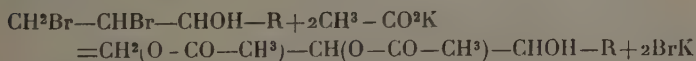
Acétylation des dibromhydrines des alcoylglycérines.

Le second stade de la préparation des alcoylglycérines comprend la fixation d'une molécule de brome sur la double liaison des vinylalcoylcarbinols, puis l'action de l'acétate de potassium fondu en milieu acétique sur les dérivés bibromés ainsi obtenus.

Comme on se propose ultérieurement de traiter les dibromhydrines par l'acétate en milieu acétique, l'addition de brome est faite dans l'alcool non saturé en solution dans l'acide acétique ⁽¹⁾ (trois fois le poids du vinylalcoylcarbinol employé) contenu dans un récipient refroidi par un mélange de glace et de sel.

Après 12 à 24 heures de repos, on introduit dans la solution acétique de dibromhydrine $R-CHOH-CHBr-CH^2Br$ un peu plus que la quantité théorique d'acétate de potassium ⁽²⁾ *récemment fondu et finement pulvérisé* et chauffe au bain d'huile à reflux à douce ébullition pendant 15 à 20 heures, l'appareil étant muni d'un agitateur mécanique qui répartit uniformément la température et disloque les croûtes de bromure alcalin.

La réaction ne s'effectue pas uniquement suivant l'équation :

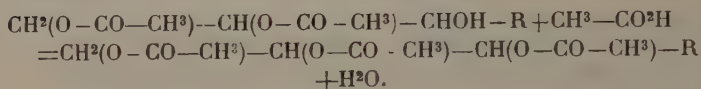


L'acide acétique transforme une partie de la diacétine qui

⁽¹⁾ Les dibromhydrines ont été isolées dans d'autres expériences (voir seconde partie).

⁽²⁾ On peut également se servir d'acétate de sodium sans risque d'abaisser le rendement de l'opération.

a pris naissance, en éther triacétique de l'alcoylglycérine correspondante :



Les analyses montrent que l'on obtient toujours un mélange de di- et de triacétines.

Le mélange est isolé par l'une des deux voies suivantes : on peut distiller dans le vide à sec le produit de la réaction jusqu'à ce que les acétines imprégnant le sel aient complètement distillé, résultat assez long à obtenir, et dans cette première distillation, séparer déjà l'acide acétique que l'on rectifie une seconde fois à la pression ordinaire. Le résidu de la distillation (bromure de potassium et acétate restant) est épuisé à l'éther anhydre ou lixivié au Soxhlet ; le solvant étant éliminé, les acétines ainsi récupérées sont réunies au produit initial pour une seconde rectification dans le vide.

Le produit de la réaction peut également être essoré : le bromure séparé est traité à l'éther comme ci-dessus. Le filtrat renferme de l'acétate n'ayant pas réagi et soluble dans l'acide acétique ; on le distille dans le vide à sec : la durée de l'opération nécessaire à chasser les acétines est considérablement moins longue que dans le cas précédent. L'acétate restant peut être aussi traité à l'éther. On réunit tous les liquides résultant de ces opérations et rectifie dans le vide.

Malgré les soins apportés à ces opérations, les rendements en acétines, exprimés en diacétine, ne sont que de l'ordre de 60 à 70 o/o de la quantité théorique.

A la rigueur, il n'est pas indispensable, quand on se propose de préparer les alcoylglycérines, d'isoler le mélange d'acétines ; toutefois, la saponification ultérieure est plus facile, moins longue lorsqu'on opère sur un produit rectifié.

Ajoutons, enfin, qu'on avait essayé la préparation des dibromhydrines par action des organo-magnésiens sur la

dibromacroléine : la réaction est difficile à conduire, lente à s'établir au début, elle devient tumultueuse dès qu'elle s'amorce et aboutit à des rendements très faibles. Il est donc préférable de préparer les vinylalcoylcarbinols et de les transformer ensuite en dibromhydrines.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1° *Acétines de la méthylglycérine.*

A 48 g. de vinylméthylcarbinol et 144 g. d'acide acétique refroidis dans la glace, on ajoute peu à peu 106 g. de brome. Après 12 heures de repos, 140 g. d'acétate de potassium (théorie 130 g.) récemment fondu et finement pulvérisé sont introduits dans la solution acétique, et l'on maintient à douce ébullition, soit vers 145°-150°, température du bain d'huile, pendant 15 heures.

Les acétines sont séparées par distillation à sec, comme il a été indiqué : 70 g. sont recueillis entre 137° et 147° sous 13 mm., la majeure partie distillant à 142°.

Triacétine $C^{10}H^{16}O^6$ ou $CH^2(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-CH^3$. — L'étude du mélange d'acétines préparé à partir de l'homologue suivant montre que la fraction recueillie est constituée par de la di- et de la triacétine.

Il suffit d'ailleurs de transformer une portion aliquote de ce mélange en éther triacétique pur. A cet effet, on porte à douce ébullition à reflux (160°-170° température du bain) pendant 6 heures :

Fraction 137°-147° sous 13 mm.	5 g.
Anhydride acétique	15 g.
Acétate de sodium fondu	1 g.

On distille à sec dans le vide pour séparer le sel, puis rectifie. 3 g. de produit sont isolés entre 142° et 145° sous

12 mm. ; Lieben et Zeisel ⁽¹⁾ ont indiqué pour cette triacétine préparée directement à partir de la méthylglycérine, le point d'ébullition 153°-155° sous 27 mm.

Analyse :

Subst., 0g.632 KOH alc. N, 8 cm³ 1
 Trouvé ac. acét. o/o : 76,9 Calculé o/o : 77,5 p. C¹⁰H¹⁶O⁶

2° Acétines de l'éthylglycérine.

De nombreux essais ont été effectués : l'un d'eux a porté sur 172 g. de vinyléthylcarbinol (2 mol.) dissous dans 516 g. d'acide acétique, sur lesquels 320 g. de brome ont été fixés ; après une nuit de repos, 400 g. d'acétate de potassium fondu et pulvérisé ont été ajoutés et le mélange a été maintenu à 150°-155° pendant 18 heures. Il est resté 360 g. ne passant pas à 125° dans le vide.

50 g. sur les 360 g. furent soigneusement rectifiés. Après quatre tours, on a obtenu finalement sous 15 mm. :

Quantité recueillie	Point d'ébullition	Substance	Analyses	
			KOH alc. N cm ³	Ac. acétique o/o
7 g.	143°-145°5	0,8867	9,55	64,6
13	145°5 147°	0,7154	7,9	66,2
7	147°-149°	1,0716	11,6	64,9
5	149°-150°	0,7930	8,5	64,3
5	150°-154°	0,7710	8,1	63,0

Les chiffres théoriques sont les suivants :

	Ac. acétique o/o
Monacétine.	37,03
Diacétine	58,8
Triacétine	73,1

(1) Ad. LIEBEN et S. ZEISEL, *Mon. f. Ch.*, 1880, t. I, p. 832.

Le rendement en mélange d'acétines exprimé en diacétine est de 65 o/o.

Triacétine, $C^{11}H^{18}O^6$ ou $CH^2(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-C^2H^5$. — Cet éther s'obtient facilement comme l'éther correspondant de la méthylglycérine à partir du mélange des produits précédents bouillant entre 143° et 154° sous 15 mm. On chauffe à reflux à 160°-170° pendant 6 heures, 33 g. de ce mélange avec 100 g. d'anhydride acétique et 7 g. d'acétate de sodium fondu. Par le traitement décrit, on recueille sous 21 mm. 25 g. de triacétine passant à 156°-158°.

Analyse :

Subst., 0 g. 7112 KOH alc. N, 8 cm³ 65

Trouvé ac. acét. o/o : 72,9 Calculé o/o : 73,1 p. $C^{11}H^{18}O^6$

Wagner ⁽¹⁾ a préparé ce triacétate par éthérification directe de l'éthylglycérine et indiqué les constantes suivantes :

$Eb. = 264^{\circ}-265^{\circ}$; $Eb_{52} = 177^{\circ}$; $D_0 = 1,122$; $D_{18} = 1,103$.

Le bilan d'autres essais de préparations de ces acétines est encore bien meilleur : la dernière opération effectuée sur 4 molécules de vinyléthylcarbinol, avec agitation du mélange de temps à autre pendant le chauffage, distillation du produit brut d'abord dans un vide moyen pour l'élimination de l'acide acétique, puis sous quelques millimètres et épuisement des sels résiduels au Soxhlet, atteint 88 o/o, exprimé toujours en diacétine, de la quantité théorique en acétines redistillées.

3° *Acétines de la propylglycérine.*

En suivant la même technique, 41 g. de vinylpropylcarbinol dans 125 g. d'acide acétique, traités par 66 g. de brome,

(1) G. WAGNER, *Ber.*, 1888, t. XXI, p. 3349.

puis 90 g. d'acétate de potassium fondu et portés à 175° pendant 15 heures ont donné 60 g. d'acétines passant sous 16 mm. entre 155 et 165°.

Triacétine. — $C^{12}H^{20}O^6$ ou $CH^2(O.CO.CH^3) - CH(O.CO.CH^3) - CH(O.CO.CH^3) - C^3H^7$. — Cet éther, qui n'avait pas encore été obtenu jusqu'ici, s'obtient facilement en maintenant 6 heures à 190-200°, 5 g. de la fraction précédente, 15 g. d'anhydride acétique et 1 g. d'acétate de sodium fondu. Par le traitement habituel, la *triacétine de la propylglycérine* (3 g.) distille à 157-159° sous 15 mm.

Analyse :

Subst., 0 g. 5950 KOH alc. N, 6 cm³ 8
 Trouvé ac. acét. o/o : 69,08 Calculé o/o : 69,23 pour $C^{12}H^{20}O^6$.

4° Acétines de la butylglycérine.

45 g. 60 de vinylbutylcarbinol en solution dans 138 g. d'acide acétique ont fixé 64 g. de brome. La dibromhydrine obtenue est traitée par 80 g. d'acétate de potassium fondu et finement pulvérisé, le mélange étant maintenu vers 160° pendant 14 heures donne 70 g. d'acétines.

Triacétine. — $C^{13}H^{22}O^6$ ou $CH^2(O.CO.CH^3) - CH(O.CO.CH^3) - CH(O.CO.CH^3) - C^4H^9$. 5 g. du produit précédent traités à la manière décrite ci-dessus sont transformés en *triacétine de la butylglycérine*, $Eb_{21} = 174^0$.

Analyse :

Subst., 0 g. 4310 KOH alc. 0,5N, 9 cm³ 4
 Trouvé ac. acét. o/o : 65,4 Calculé o/o : 65,6 pour $C^{13}H^{22}O^6$

Les indices de saponification ont été déterminés après séjour prolongé des substances sur de la chaux dans le vide de manière à éliminer toute trace d'anhydride acétique restant.

CHAPITRE IV

Passage des acétines aux alcoylglycérines.

Wurtz a saponifié la diacétine du glycol par la potasse en solution aqueuse; Henry a employé la potasse sèche pulvérisée, puis la baryte et a donné enfin sa préférence à la chaux. Pour la transformation des acétines en glycérines, la saponification, en présence de grandes quantités d'alcali, a été systématiquement écartée afin d'éviter la formation possible des composés à structure glycidique ou même de produits de condensation des glycérines.

Les expériences ont surtout porté sur l'éthylglycérine, et voici chronologiquement exposés les divers essais qui ont été faits en vue d'établir la méthode de choix.

*1^o Hydrolyse directe par dix fois le poids d'eau
à l'autoclave sous 2 atmosphères (134°).*

Quand on traite le mélange d'acétines de la méthylglycérine dans ces conditions, on obtient, après 6 heures, un produit qui renferme encore 7 o/o environ d'acide acétique.

Si l'on effectue la même opération sur les acétines de l'éthylglycérine, on constate d'abord l'insolubilité complète de ces éthers dans dix fois le poids d'eau même après 7 heures à 134°; après décantation et un second chauffage de 4 heures de la partie insoluble avec 10 fois son poids de nouvelle eau, la dissolution n'est pas davantage complète. Il faut un troisième passage à l'autoclave pour isoler, après élimination de l'eau et de l'acide acétique par distillation dans le vide, une glycérine très impure titrant encore 15,40/o en acide acétique.

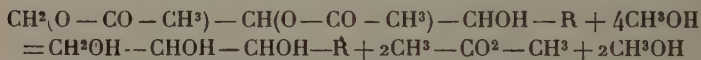
Le procédé n'est donc guère recommandable; outre qu'il

fournit des produits incomplètement saponifiés, il nécessite l'élimination de quantités considérables de solvant, une des critiques fondées qui font de la méthode de Wagner (voir plus loin) un mode de formation plutôt qu'un procédé de préparation.

Néanmoins, l'hydrolyse directe a été employée pour la préparation des propyl et butylglycérines, l'élimination de l'acide acétique restant étant effectuée par la chaux comme il est dit plus loin.

2^o Alcoolyse par 4 molécules d'alcool méthylique commercial.

Cette transformation a d'abord été essayée en considérant le mélange d'acétines comme formé en totalité par de la diacétine, et le traitant par le double de la quantité d'alcool méthylique théoriquement nécessaire, suivant la réaction :



L'alcool méthylique employé était de l'alcool commercial simplement séché sur carbonate de potassium et additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Après 3 heures d'ébullition au bain-marie à reflux, élimination des deux molécules d'alcool méthylique en excès et de l'acétate de méthyle formé, la rectification finale fournit pour l'éthylglycérine des produits incomplètement saponifiés titrant de 10 à 40 o/o en acide acétique.

3^o Alcoolyse par l'alcool méthylique commercial suivie d'hydrolyse sous pression.

La combinaison des deux procédés devait conduire à une solution à peu près satisfaisante.

La fraction moyenne de l'alcoolyse précédente titrant 30 o/o environ en acide acétique est alors soluble dans dix fois son

poids d'eau ; et 3 heures de chauffage à l'autoclave sous deux atmosphères suffisent à faire tomber le titre du produit à 20/o environ.

Il restait à saponifier cette petite quantité d'acétines et l'on fit alors intervenir les oxydes alcalinoterreux.

*4^e Saponification des dernières traces d'acétines
par la chaux.*

On déterminait exactement l'indice de saponification des produits provenant, soit de l'hydrolyse directe, soit de l'alcoolyse suivie d'hydrolyse ; les glycérides presque pures dissoutes dans trois à six fois leur poids d'eau étaient traitées en vase clos par un peu plus que la quantité théorique de chaux à l'autoclave (134°) pendant 2 heures. L'excès de chaux était précipité par un courant de CO² ; après ébullition, refroidissement et filtration, on distillait sous pression réduite : la glycérine passait d'emblée très pure et il ne restait qu'un faible résidu d'acétate de calcium (1).

Il a été vérifié chaque fois que les glycérides ne renfermaient plus trace d'acide acétique. Le rendement s'élève à 500/o environ de la quantité théorique calculée à partir du vinylalcoylcarbinol mis en jeu.

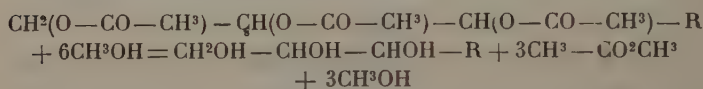
5^o Alcoolyse par 6 molécules d'alcool méthylique pur.

La loi du déplacement de l'équilibre fait prévoir qu'à une augmentation de la proportion d'alcool utilisée dans l'alcoolyse correspond un recul de la limite de l'opération. Ce déplacement est rapide, car pratiquement il suffit de 6 molécules d'alcool méthylique à 98° pour une de vinylalcoyl-

(1) Au cas où la proportion de sel de calcium est assez forte, on reprend par l'alcool absolu après la séparation de l'eau : l'acétate de calcium reste insoluble.

carbinol mise en expérience, la proportion d'alcool étant établie quel que soit le rendement obtenu en mélange d'acétines, pour obtenir après 6 heures d'ébullition à reflux une alcoylglycérine presque pure (1,60 o/o d'acide acétique contenu). Il convient, en outre, de dissoudre environ 10 g. d'acide chlorhydrique gazeux par litre d'alcool employé.

En somme, on considère le mélange d'acétines comme uniquement formé de triacétine et le traite suivant l'équation :



Les traces d'acétines qui restent sont saponifiées au moyen de la chaux comme il vient d'être indiqué précédemment.

Cette méthode n'a été appliquée qu'à l'éthylglycérine obtenue ainsi dans la proportion de 60 o/o de la quantité théorique calculée à partir du vinyléthylcarbinol : elle constitue le procédé de choix à utiliser pour les autres termes de la série.

Propriétés physiques. — Des quatre alcoylglycérines que j'ai préparées, les deux premières, la méthyl- et l'éthylglycérine sont des liquides incolores, ou à peine teintés en jaune, les deux autres, la propyl- et la butylglycérine sont cristallisées à point de fusion peu net et peu élevé. Elles ont une saveur brûlante et assez amère.

La glycérine anhydre est très hygroscopique ; les alcoylglycérines le sont fortement et l'absorption d'eau est tellement rapide dans les premiers instants d'exposition à l'air qu'on peut la suivre au micromètre de la balance. Si la pesée de la substance, en vue d'une analyse élémentaire, est faite assez lentement, il convient de tenir compte de la proportion d'eau absorbée : ainsi, 1 g. à 1 g. 50 de propylglycérine placé dans un cristallisoir de 4 cm. de diamètre et de 2 cm. de haut absorbe 0,08 o/o d'eau en une minute, 0,12 en deux, 0,23 en quatre, 0,30 en sept minutes.

Les mesures de l'*hygroscopicité* dans des conditions identiques, les vases de dimensions indiquées étant laissés à l'air et à l'abri des poussières, donnent les résultats suivants pour les trois premiers homologues :

Eau absorbée o/o	Méthylglycérine	Ethylglycérine	Propylglycérine
Après 24 heures	14,6	12,1	5,0
— 48 —	20,0	13,6	6,6
— 72 —	21,9	14,2	7,2

Les proportions d'eau absorbée après 3 jours sont entre elles à peu près comme les nombres entiers 1, 2 et 3.

Il est facile de chasser l'eau absorbée en plaçant les cristalliseurs dans le vide sulfurique. Après 24 heures de séjour, la propylglycérine avait perdu entièrement la proportion d'eau qu'elle avait absorbée à l'air en trois jours ; l'éthyl- et la méthylglycérine retenaient encore respectivement 1,07 et 1,08 o/o d'eau, mais après 48 heures de séjour dans le vide, toute trace d'eau avait disparu dans ces deux dernières.

Il a même été constaté qu'après les premières 24 heures, des traces de propylglycérine s'étaient déjà volatilisées dans le vide ; les mesures de *perte dans le vide* faites systématiquement sont indiquées dans le tableau suivant :

Perte de poids o/o	Méthylglycérine	Ethylglycérine	Propylglycérine
Après 6 jours	0,93	0,87	1,48
— 11 —	1,38	1,15	1,94
— 35 —	3,87	2,38	2,66
— 75 —	4,80	2,82	3,22

Travaux antérieurs. — Les deux premiers représentants de la série des alcoylglycérines étaient connus avant que j'entreprisse ce travail, mais leurs synthèses, intéressantes études de mécanismes de réactions, ne pouvaient constituer des procédés commodes d'obtention.

La méthylglycérine ou butanetriol-1-2-3 appelée impropre-

ment buténylglycérine ⁽¹⁾ ou 1.2.3.-butylglycérine ⁽²⁾ a été isolée par Lieben et Zeisel ⁽¹⁾ en chauffant avec de l'eau le produit d'addition du brome à l'alcool crotylique et éliminant l'acide bromhydrique par l'oxyde de plomb. Aucun rendement, aucune indication quantitative ne se trouvent au mémoire.

Wagner ⁽³⁾ obtint le pentanetriol-1.2.3 ou éthylglycérine dans l'oxydation permanganique du vinyléthylcarbinol. Il se forme, en outre, de l'aldéhyde propionique, de la vinyléthylcétone, des acides volatils : formique et propionique ; des acides fixes : oxalique et propionylformique. D'autre part, l'oxydation nécessite l'emploi d'une solution très diluée (il faut compter trois litres d'eau pour obtenir 15 g. d'éthylglycérine) ; enfin, le rendement est de 63 o/o de la quantité théorique si l'on tient compte de l'alcool récupéré très impur, sinon le rendement brut ne s'élève qu'à 38,5 o/o.

On conçoit que les auteurs qui ont isolé ces corps n'aient pas poussé très loin leur étude.

La synthèse que je propose présente des avantages incontestables : elle conduit à des rendements de l'ordre de 60 o/o à partir de l'alcool secondaire mis en œuvre ; le seul corps attendu se forme dans la réaction finale ; enfin, l'élimination toujours désagréable d'une grande quantité d'eau est évitée puisque la saponification des traces d'acétines de la glycérine qui est la seule réaction effectuée en milieux aqueux, se fait en présence de six parties d'eau seulement. La méthode est d'ailleurs susceptible d'être appliquée industriellement ⁽⁴⁾.

Au point de vue stéréochimique, la molécule des alcoylglycérines possède deux atomes de carbone asymétriques

⁽¹⁾ Ad. LIEBEN et S. ZEISEL (*loc. cit.*).

⁽²⁾ RICHTER. *Traité de chimie organique*, traduction H. GAULT, 1910, p. 659. Il me semble que le mot glycérine doit être considéré comme correspondant au mot carbinol dans la nomenclature des alcools de Kolbe

⁽³⁾ G. WAGNER. *Ber.*, 1888, t. XXI, p. 3349.

⁽⁴⁾ Brevet français, n° 165.972

sans plan de symétrie : il peut donc exister quatre énantiomorphes deux à deux, soit six isomères en comptant les deux racémiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1° *Méthylglycérine ou butanetriol-1-2-3* ; $C^4H^{10}O^3$
ou $CH^3 - CHOH - CHOH - CH^2OH$

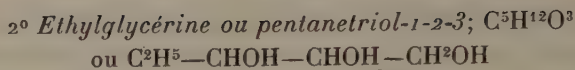
Par hydrolyse directe. — 65 g. de mélange d'acétines bouillant entre 137 et 140° sous 14 mm. sont dilués dans 650 g. d'eau et la solution est maintenue 6 heures à l'autoclave sous 2 atmosphères.

On rectifie dans le vide : l'eau et l'acide acétique sont séparés et, après deux tours, 30 g. de produit passent entre 158 et 163° sous 13 mm.

Indice de saponification :

Subst., 1 g. 019 KOH alc. 0,5N, 2 cm³, 4
soit : acide acétique 0/0 : 7,06

Saponification finale. — 25 g. de la méthylglycérine impure qui vient d'être isolée sont introduits dans un matras avec 1 g. 20 de chaux vive (0 g. 80 théoriquement) et 100 g. d'eau. Le matras scellé est maintenu 2 heures à l'autoclave à 134°. On fait passer ensuite un courant de CO² dans le mélange, fait bouillir pour chasser l'excès de CO² et filtre après refroidissement. La solution renfermant une petite quantité d'acétate de calcium est distillée sous pression réduite ; après élimination de l'eau, 23 g. de méthylglycérine pure sont recueillis à 162°,5-163°,5 sous 15 mm. Lieben et Zeisel ont indiqué 172-175° sous 27 mm.



a) *Par hydrolyse directe.* — 166 g. d'acétines préparées à partir d'une molécule de vinyléthylcarbinol (86 g.) sont additionnées de 1.660 g. d'eau distillée et le tout est maintenu 7 heures à l'autoclave à 134°; il reste 30 cm³ d'acétines non dissoutes que l'on sépare et reporte à l'autoclave 4 heures avec 300 cm³ d'eau. On retrouve encore 8 cm³ de substance séparée; la partie soluble est enlevée et une troisième fois, le résidu auquel on ajoute 160 cm³ d'eau subit le même traitement à 134° pendant 2 heures. L'élimination de l'eau et de l'acide acétique est conduite comme précédemment.

L'éthylglycérine obtenue (85 g.) est très impure: elle renferme 15,4 o/o d'acide acétique.

Saponification finale. — Le corps précédent dissous dans 300 cm³ d'eau est chauffé à 134° en matras scellé pendant 9 heures avec 12 g. de chaux.

Le traitement est ensuite identique à celui décrit pour la méthylglycérine; mais la forte quantité d'alcali semble avoir détérioré le produit, car l'éthylglycérine distillant entre 160 et 165° sous 24 mm. (62 g. soit 51 o/o de la quantité théorique) et difficile à extraire par cette voie de la masse de sel de calcium (température du bain, 300°, maintenue plusieurs heures) donne encore un indice de saponification de 4 o/o exprimé en acide acétique.

Il est possible qu'étant donnée la température élevée à laquelle le bain d'huile fut porté, des acides aient pris naissance et éthérifié une certaine quantité d'alcoylglycérine; il a d'ailleurs été vérifié que de la butylglycérine pure, chauffée un certain temps à 300° dans le vide présente après action de la chaleur, un indice de saponification d'environ 4 o/o.

Dans une autre opération qui avait été menée parallèlement sur 60 g. de vinyléthylcarbinol, l'isolement de la glycérine a été effectué de la manière suivante: après élimination de

l'eau, la masse calcaire est reprise par l'alcool absolu ; il suffit d'éliminer l'alcool et de distiller dans le vide. 39 g. d'éthylglycérine (Eb. = 164-168° sous 17 mm.) sont recueillis, soit 47 o/o de la quantité théorique.

Les raisons pour lesquelles cette méthode a été abandonnée sont apparentes : elles ont été exposées dans la partie théorique.

b) *Par alcoolyse au moyen d'alcool méthylique commercial (4 molécules) suivie d'hydrolyse.* — A 310 g. d'un mélange d'acétines titrant 65 o/o en acide acétique, on ajoute 200 g. d'alcool méthylique commercial séché sur du carbonate de potassium et 1 cm³ d'acide chlorhydrique pur. Après 3 heures d'ébullition à reflux au bain-marie et élimination à la pression ordinaire de l'acétate de méthyle et de l'alcool en excès, on recueille sous 15 mm. les fractions suivantes :

Poids de la fraction	Limites d'ébullition sous 15 mm.	Analyses		
		Subst.	KOH alc. N	Ac. acét. o/o
33 g.	145° à 149°	1,0500	6 cm ³ 8	38,85
125	149 à 155	0,9360	4,6	29,48
7	155 à 174	0,7536	1,2	9,55

100 g. de la fraction intermédiaire hydrolysés par dix fois leur poids d'eau, dans les conditions déjà décrites (3 h. à 134°) ont donné 80 g. d'éthylglycérine presque pure (2,6 o/o acide acétique) distillant à 156-158° sous 11 mm.

Saponification finale. — En traitant comme plus haut en vase clos, 33 g. d'éthylglycérine renfermant encore 2,6 o/o d'acide acétique avec 1 g. de chaux vive délayé dans 200 g. d'eau distillée, on obtient après 2 heures d'autoclave à 134°, 30 g. d'éthylglycérine pure absolument incolore, plus visqueuse que la glycérine ordinaire, distillant à 164-165° sous 13 mm.

Un autre essai sur 68 g. d'une glycérine titrant 3,2 o/o

d'acide acétique traités par 1 g. 50 de chaux et seulement trois fois son poids d'eau, toujours en tube scellé (2 heures à 134°) donne 62 g. d'éthylglycérine pure passant à 165-166° sous 15 mm.

Wagner a indiqué les constantes suivantes de l'éthylglycérine :

$$\text{Eb. } 63,3 = 192^{\circ}$$

$$D_{34} = 1,0851$$

Ces deux essais ont été effectués sans extraction de la glycérine purifiée par l'alcool absolu. La méthode à la chaux est efficace et ne détériore pas les produits lorsqu'il ne s'agit que d'éliminer des quantités d'acide acétique de l'ordre de 2 ou 3 centièmes.

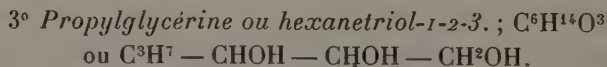
c) *Par alcoololyse au moyen d'alcool méthylique à 98° (6 molécules).* — J'ai traité 720 g. d'acétines provenant de 4 molécules de vinyléthylcarbinol (344 g.) par 25 molécules d'alcool méthylique à 98°₂ (800 g.) contenant en dissolution 11 g. d'acide chlorhydrique gazeux par litre.

Après 6 heures d'ébullition à reflux, le produit de la réaction est distillé d'abord à la pression ordinaire pour éliminer l'acétate de méthyle et l'alcool en excès, puis sous 21 mm.; 285 g. d'éthylglycérine titrant 1,6 o/o en acide acétique passent entre 165° et 170°, ce qui correspond à 60 o/o de la quantité théorique calculée à partir du vinyléthylcarbinol mis en œuvre.

Analyse :

Subst., og. 359; KOH alc. 0,5 N, 0 cm³ 2; Ac. acét. 0/o, 1,6.

L'élimination des traces d'acétine restant se fait à la chaux comme précédemment.



Par hydrolyse directe. — Une fraction de 55 g. d'acétines distillant entre 155 et 165° sous 16 mm., additionnée

de 550 g. d'eau distillée est maintenue 7 heures à l'autoclave à 134°; il reste au fond du matras une partie insoluble qui se dissout progressivement par des chauffages ultérieurs. Il a fallu 28 heures pour atteindre la dissolution complète.

On isole, comme d'ordinaire, 24 g. de propylglycérine à peu près pure entre 171° et 174° sous 15 mm. Malgré les impuretés, le produit cristallise entièrement dans les quelques heures qui suivent la distillation. Les acétines hydrolysées provenaient de la mise en œuvre de 41 g. de vinylpropylcarbinol; en tenant compte d'un prélèvement de 5 g. d'acétines en cours de route pour la préparation de la triacétine, le rendement s'élève à 47,3 o/o de la quantité théorique.

Analyse :

Subst., 1 g. 1542; KOH alc. N, 0 cm³ 4; Ac. acét. o/o, 2,07.

Purification à la chaux. — Le traitement effectué, comme il a été dit plusieurs fois, sur 23 g. du produit précédent, 0 g. 50 de chaux et 100 cm³ d'eau donne 22 g. de *propylglycérine* pure, incolore, recueillis entre 167°⁵ et 168° sous 14 mm., cristallisant en quelques heures. Le produit, bien séché dans le vide sulfurique et soumis à un chauffage assez rapide à la surface d'un bain de mercure (à cause de son hygroscopicité), fond vers 60°-62°.

Analyse :

Subst., 0 g. 4906; CO², 0 g. 9560; H²O, 0 g. 4602

Trouvé o/o : C, 53,14 ; H, 10,50

Calculé o/o : C, 53,68 ; H, 10,52 pour C⁶H¹⁴O³.

4° *Butylglycérine ou heptanetriol-1-2-3.* ; C⁷H¹⁶O³
ou C⁴H⁹ — CHOH — CHOH — CH²OH.

Par hydrolyse directe. — Après 24 heures de séjour à l'autoclave à 134°, il reste encore 10 g. d'acétines insolubles

sur 65 g. introduits avec 650 cm³ d'eau; la partie soluble étant séparée et 100 cm³ d'eau étant ajoutés au produit insoluble, on maintient encore 8 heures à 134°; les 5 g. qui restent sont saponifiés après séparation de la solution aqueuse par 100 cm³ d'eau et 1 g. de chaux.

Toutes les liqueurs sont réunies et distillées; après deux rectifications, 22 g. de butylglycérine impure passent à 176°-179° sous 19 mm.

Les 65 g. d'acétines provenaient de la transformation de 2/5 de molécule de vinylbutylcarbinol; tenant compte de 5 g. prélevés au cours de l'opération pour la préparation de la triacétine, le rendement n'est que de 37 o/o de la quantité théorique.

Analyse :

Subst., 0 g. 808; KOH alc. N, 0 cm³ 6; Ac. acét. o/o, 4,45.

Saponification finale. — 21 g. de butylglycérine impure, traités en matras scellé par 100 cm³ d'eau et 1 g. de chaux à 134° pendant 10 heures, donnent à la manière décrite 17 g. 50 de *butylglycérine* pure passant à 175°-175°5, sous 17 mm. Le produit cristallise rapidement, il fond à 53°-54° (chauffage rapide en tube capillaire ou à la surface d'un bain de mercure).

Analyse :

Subst., 0 g. 2426; CO₂, 0 g. 5010; H₂O, 0 g. 2320

Trouvé o/o : C, 56,33 ; H, 10,64

Calculé o/o : C, 56,75 ; H, 10,81 pour C⁷H¹⁶O³.

(Faculté de Pharmacie de Paris).

CYCLISATION DES ÉTHERS γ -CÉTONIQUES

Par M. CLAUDE LE PELETIER DE ROSANBO

(24-4-1923)

INTRODUCTION

Les acides cétoniques de la série acyclique se divisent comme on sait en acides α , β , γ , δ ... cétoniques, suivant la position relative qu'occupent les deux groupements fonctionnels dans la molécule. On sait également que certains de ces acides sont susceptibles de se cycliser, lorsqu'on traite leurs éthers-sels par l'éthylate de sodium. Cette réaction a été découverte par Vorlaënder ⁽¹⁾, pour les acides δ -cétoniques, qui dans ces conditions se transforment en dihydrorésorcines. Divers auteurs l'ont généralisée depuis, en particulier MM. Blaise et Maire ⁽²⁾ qui ont apporté quelques modifications à la technique de Vorlaënder. D'autre part, MM. Blaise et Koehler ont montré que les acides ϵ et ζ -cétoniques sont également transformables en dicétones cycliques ; les premiers fournissent des α -acidyl-cyclopentanones et les seconds des α -acidyl-cyclohexanones. Quant aux éthers des acides γ -cétoniques, les mêmes auteurs ont reconnu que l'éthylate de sodium n'en détermine plus la cyclisation ⁽³⁾. Il résulte de ces faits que les chaînes fermées, obtenues par cyclisation des éthers-sels des δ , ϵ et ζ -cétoniques ne renferment jamais

⁽¹⁾ *Lieb. Ann.*, t. CCXCIV, p. 270.

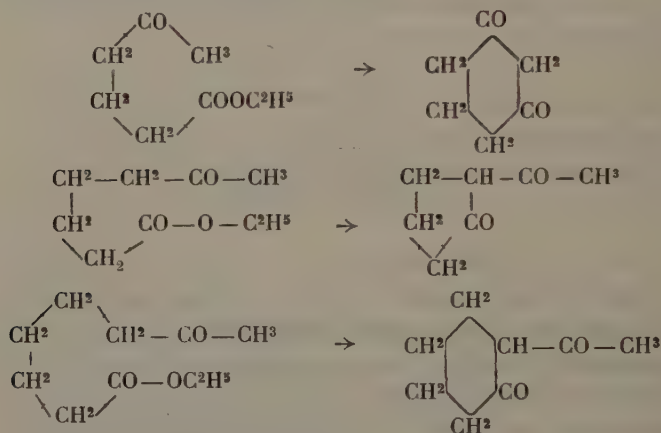
⁽²⁾ *Bull. Soc. Chim.*, t. III, p. 417.

⁽³⁾ BLAISE et KOEHLER. *Bull. Soc. Chim.*, 4, t. VII, p. 656.

Ann. de Chim., 9^e série, t. XIX (Mai-Juin 1923).

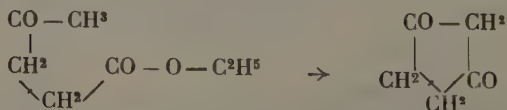
que cinq ou six atomes de carbone. Dans le cas où cette chaîne devrait nécessairement renfermer au moins sept atomes de carbone la cyclisation n'a plus lieu.

Les diverses réactions que nous venons de rappeler sont représentées par les schémas suivants :



On voit que l'élimination de la molécule d'alcool se produit toujours aux dépens de la fonction éther-sel et d'un atome d'hydrogène pris sur un atome de carbone voisin de la fonction cétone. Mais suivant le cas considéré, cet atome de carbone est celui qui se trouve au delà ou en deçà de la fonction cétone, par rapport à la fonction éther-sel.

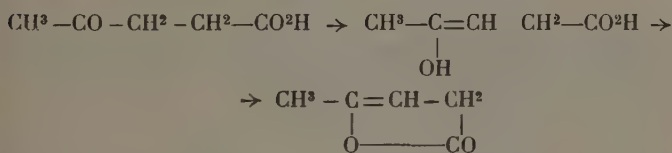
Ces principes ayant été nettement mis en lumière, on ne voit, *a priori*, aucune raison pour que les éthers-sels des acides γ -cétoniques ne soient pas, eux aussi, transformables en dicétones à chaîne cyclique. On peut même prévoir que conformément aux principes précédents, la réaction doit conduire à des cyclopentanediones :



C'est ce point particulier, complétant l'ensemble de ses

recherches antérieures, que M. Blaise m'a engagé à étudier.

Mes premières recherches ont porté sur le plus simple des acides γ -cétoniques : l'acide lévulique, mais elles ne m'ont conduit à aucun composé défini ; on obtient exclusivement des produits de condensation très avancée et de résinification. Un tel fait peut être attribué à diverses causes : ou bien l'éther lévulique se transforme en lactones angélique et tiglique qui se condensent elles-mêmes ou se polymérisent sous l'influence de l'éthylate de sodium ; ou bien encore, plusieurs molécules d'éther lévulique se condensent à la manière des cétones à fonction simple. La première hypothèse est peut-être la plus fondée ; il semble, en effet, que si la réaction se produisait conformément à la seconde, on devait obtenir des produits définis. Comme, d'ailleurs, les lactones du type angélique ou tiglique correspondent à la forme énolique des acides γ -cétoniques,



nous appellerons, dans ce qui suivra, acides γ -cétoniques éno lisables, ceux dans lesquels le carbone β porte au moins un atome d'hydrogène. Au surplus, dans cette même hypothèse, les éthers des acides γ -cétoniques non éno lisables, c'est-à-dire dialcoylés en β , devaient être transformables en cyclopentane-diones et c'est bien ce que l'expérience a confirmé. Elle nous a prouvé également que la présence de deux alcoyles en β est indispensable, car s'il n'en existe qu'un seul, l'action de l'éthylate de sodium ne fournit que des produits résineux. Enfin, nous avons également reconnu que la présence de deux alcoyles en α n'exerce aucune influence et, dans ce cas encore, il est impossible d'isoler aucun composé défini.

Pour l'exposé de ce travail, nous avons adopté le plan suivant :

Chapitre premier : Action de l'éthylate de sodium sur les éthers lévulique et β -méthyl-lévulique.

Chapitre II : Préparation de l'éther $\beta\beta\delta$ -triméthyl-lévulique et de ses dérivés.

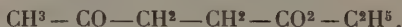
Chapitre III : Cyclisation de l'éther $\beta\beta\delta$ -triméthyl-lévulique ; propriétés et dérivés de la triméthylcyclopentanedione.

Chapitre IV : Préparation de l'éther $\alpha\alpha\delta$ -triméthyl-lévulique et de ses dérivés.

CHAPITRE PREMIER

ACTION DE L'ÉTHYLATE DE SODIUM SUR LES ÉTHERS LÉVULIQUE ET β -MÉTHYL-LÉVULIQUE

Nous avons d'abord essayé l'action de l'éthylate de sodium sur l'éther lévulique



L'acide lévulique a été préparé à partir de la fécule de pommes de terre, puis éthérifié par l'alcool absolu et l'acide sulfurique. L'action de l'éthylate de sodium sur l'éther lévulique a été conduite de la manière suivante. On prépare d'abord l'éthylate de sodium ; dans un ballon, rempli aux deux tiers de toluène et surmonté d'un réfrigérant, on place 2 g. 3 de sodium et on chauffe doucement au bain de sable jusqu'à ébullition du toluène. Le sodium fond et se ramasse en une goutte brillante au fond du ballon. Quand il est bien fondu, on sépare le réfrigérant du ballon, bouche celui-ci fortement et l'agite violemment pendant quelques instants. Le sodium se sépare en grains très fins et on le laisse au repos jusqu'à ce que le tout soit refroidi. Il faut bien prendre garde de ne pas agiter trop longtemps, car les grains de

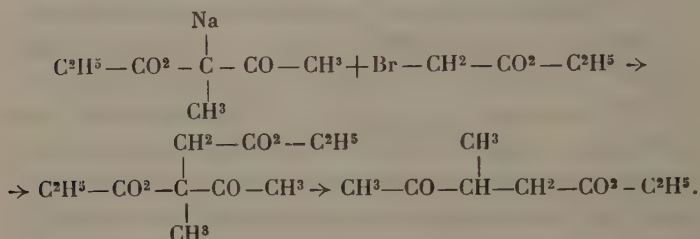
sodium se ressouderaient ensemble. On décante le toluène lorsqu'il est refroidi et on le remplace aussitôt par 23 g. d'éther anhydre. Puis le réfrigérant est remis en place sur le ballon et on verse peu à peu, par le haut, 5 g. d'alcool absolu. La réaction dégage de la chaleur et l'éther entre en ébullition. Peu à peu elle se calme, mais ne se termine complètement qu'au bout de quelques heures.

Le ballon est ensuite placé dans un mélange de glace et de sel et on verse en plusieurs fois, par le haut du réfrigérant, un mélange de 14 g. 5 d'éther lévulique et de 14 g. 5 d'éther anhydre. La masse se colore en jaune, puis en brun et se résinifie rapidement. On agite avec de l'acide sulfurique dilué et décante. La solution éthérée est traitée au bicarbonate de potasse pour éliminer les produits acides. L'éther est enfin chassé au bain-marie et le résidu distillé dans le vide. On n'obtient pas du tout de produit cyclisé et on ne récupère qu'une très faible quantité d'éther lévulique. Il reste un résidu abondant et indistillable, presque toute la matière première s'étant résinifiée.

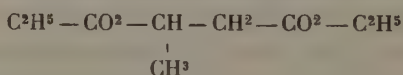
Nous avons ensuite essayé l'action de l'éthylate de sodium sur l'éther β -méthyl-lévulique. Celui-ci est obtenu par condensation de l'éther méthylacétylacétique sodé avec le bromacétate d'éthyle.

On prépare, d'une part. l'éthylate de sodium et on y ajoute, après refroidissement, l'éther méthylacétylacétique. Puis on verse peu à peu l'éther méthylacétylacétique sodé dans le bromacétate d'éthyle chauffé légèrement au bain-marie. On achève la réaction en chauffant pendant quatre heures au bain-marie bouillant. Puis l'alcool ayant été chassé au bain-marie dans le vide, on ajoute de l'eau au résidu, décante et extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée avec de l'acide sulfurique à 20 o/o et séchée sur le sulfate de soude. On distille le résidu dans le vide et on recueille de 145° à 148° sous 18 mm. l'éther méthylacétylsuccinique. Après hydrolyse par l'acide chlorhydrique, l'acide méthyllévu-

lique obtenu est ensuite mélangé avec son poids d'alcool absolu dans lequel on a préalablement dissous le 1/5 de son poids d'acide sulfurique concentré. Le tout est chauffé pendant six heures au bain-marie bouillant. Puis on verse sur de la glace, extrait à l'éther, lave la solution étherée au bicarbonate et sèche sur le sulfate de soude. Après essorage l'éther est chassé au bain-marie et le résidu distillé dans le vide. L'éther β -méthyl-lévulique passe à 103° sous 16 mm.



Pour la préparation de l'éther méthyl-acétylsuccénique, il convient d'opérer comme il vient d'être dit. Si, en effet, on verse dans l'éther bromé l'éther acétylacétique sodé, la réaction précédente ne se fait pas uniquement. L'éthylate en excès réagit sur l'éther méthylacétylsuccinique formé en donnant de l'éther pyrotartrique (méthylsuccinique) :



et de l'acétate d'éthyle.

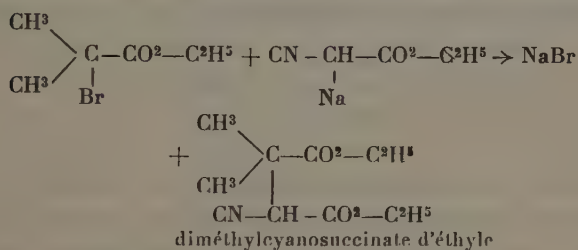
L'éther β -méthyl-lévulique obtenu est traité, comme dans le cas précédent, par l'éthylate de sodium, dans les proportions suivantes : sodium pulvérisé 1 g. 7, éther anhydre 17 g., alcool absolu 3 g. 8. On verse peu à peu dans l'éthylate un mélange de 13 g. d'éther β -méthyl-lévulique et de 13 g. d'éther absolu et on effectue le traitement final dans les mêmes conditions que précédemment. Nous n'avons pas obtenu de produit cyclisé. Nous avons donc été amené à préparer un acide γ -cétonique disubstitué en β pour essayer également sur

celui-ci l'action de l'éthylate de sodium. Nous avons choisi l'acide $\beta\beta\delta$ -triméthyl-lévulique.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DE L'ÉTHER $\beta\beta\delta$ TRIMÉTHYL-LÉVULIQUE ET DE SES DÉRIVÉS

Préparation de l'éther cyanodiméthylsuccinique (1).



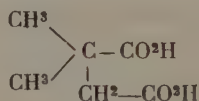
Dans un ballon surmonté d'un large réfrigérant, on place : alcool absolu, 150 g. et on ajoute, peu à peu, sodium en morceaux : 11 g. 5.

Le sodium ayant entièrement réagi, on laisse refroidir puis on introduit lentement, par le haut du réfrigérant, 56 g. 5 de cyanacétate d'éthyle. Il se forme un précipité blanc, abondant, de cyanacétate d'éthyle sodé. On ajoute ensuite, en une fois, 98 g. de bromisobutyrate d'éthyle et on agite fortement. On chauffe au bain-marie à 80°, jusqu'à neutralisation au tournesol, ce qui demande environ quatorze heures. La masse jaunit, puis devient rapidement d'une teinte rouge carmin caractéristique. Après refroidissement, on chasse totalement l'alcool au bain-marie, dans le vide, en surmontant le ballon d'une grande colonne. On acidifie légèrement par l'acide chlorhydrique, afin que le produit se sépare

(1) BLAISE. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. XXI, p. 537.

mieux, verse dans l'eau et extrait à l'éther. On chasse l'éther et distille le résidu dans le vide. Il passe d'abord un peu d'eau puis du bromisobutyrate d'éthyle qui n'a pas réagi et, enfin, de 147° à 150° sous 11 mm., le diméthylcyanosuccinate d'éthyle. Nous en avons recueilli 60 g., ce qui donne un rendement de 64 o/o. Des opérations ont été faites sur des quantités doubles et triples avec le même rendement.

Le diméthylcyanosuccinate d'éthyle est ensuite hydrolysé par l'acide chlorhydrique concentré ; il y a en même temps saponification des fonctions éther-sel et on obtient l'acide diméthylsuccinique dissymétrique (1) :



Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on place 122 g. de diméthylcyanosuccinate d'éthyle avec trois fois son poids d'acide chlorhydrique concentré, soit 370 g. environ, et l'on chauffe à l'ébullition. Au début, les deux liquides ne se mélangent pas et il y a une zone de séparation. Puis, peu à peu, la couche supérieure diminue et finit par disparaître au bout d'environ dix-huit heures. On continue encore à chauffer pendant deux heures, afin d'être certain que la réaction est totale. L'eau et l'acide chlorhydrique sont ensuite chassés totalement au bain-marie dans le vide. Le résidu solide est placé dans un appareil à extraction continue et épuisé à l'éther, afin de séparer le produit organique du chlorhydrate d'ammoniaque. La solution étherée est évaporée à siccité et l'on obtient 55 g. d'acide diméthylsuccinique fondant à 137°.

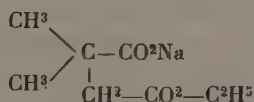
Préparation de l'anhydride diméthylsuccinique. — L'acide diméthylsuccinique est ensuite transformé en anhydride par action de l'anhydride acétique employé en excès (25 o/o). On chauffe, pendant une heure, à légère ébullition, au bain de

(1) BONE, SPRANKLING. *Chem. Society*, t. LXXV, pp. 854, 858,

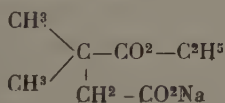
sable, dans un ballon surmonté d'un tube à reflux. Puis l'acide acétique est chassé au bain-marie, dans le vide, et le produit distillé sous pression réduite. L'une des opérations a porté sur 44 g. d'acide diméthylsuccinique, 38 g. d'anhydride acétique et l'on a obtenu 35 g d'anhydride diméthylsuccinique bouillant à 115° sous 20 mm. : Rendement 92 o/o.

C'est un solide cristallin, très hygroscopique, fondant à 29° (1).

Préparation de l'acide-éther diméthylsuccinique (2). — Nous avons fait réagir l'éthylate de sodium sur l'anhydride diméthylsuccinique dissymétrique. D'ordinaire, l'expérience montre qu'avec les diacides dissymétriques, la fonction acide rapprochée de la substitution est transformée en sel tandis que l'autre est éthérifiée. On doit donc obtenir le corps de formule suivante.



C'est en effet ce corps que l'on obtient, mais pas uniquement, car il se forme aussi, partiellement, l'autre acide-éther qui répond à la formule :



Le mélange des deux isomères est liquide et la présence du second n'avait pu être remarquée. Or comme nous l'avons reconnu, le premier est cristallisé, tandis que le second est liquide. L'acide-éther cristallisé a déjà été obtenu en prismes monocliniques (3), mais par une autre méthode :

(1) BARNSTFEN H. *Lieb. Ann.*, 242, 139. — LEVY, ENGLANDER, *Lieb. Ann.*, 242, 201.

(2) BLAISE, *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. XXI, p. 716.

(3) GÜTTES, *Cf. Geipel Z. Kr.*, t. XXXV, p. 610.

action de l'alcool absolu et du gaz chlorhydrique sur l'acide diméthylsuccinique.

Dans un ballon, muni d'un bouchon à deux trous, traversé par une ampoule à robinet et un tube à chlorure de calcium, nous avons introduit 35 g. d'anhydride diméthylsuccinique dissous dans dix fois son poids d'alcool absolu. On refroidit le ballon dans la glace et, par l'ampoule, on fait tomber peu à peu, en une heure de temps, et en ayant soin de bien agiter, l'éthylate préparé en faisant réagir 6 g. 2 de sodium sur vingt fois son poids d'alcool absolu. L'éthylate dans ces conditions est liquide. Il faut prendre garde à l'humidité. La réaction faite, on laisse reposer deux ou trois heures. S'il s'est formé du sel neutre, qui est insoluble dans l'alcool, on le sépare par filtration.

Puis on chasse totalement l'alcool au bain-marie, dans le vide, sans dépasser 60°. On reprend par l'eau, extrait à l'éther pour séparer une trace d'éther neutre. On acidifie ensuite la solution aqueuse par la quantité d'acide sulfurique calculée par rapport au sodium. On extrait à l'éther, sèche sur le sulfate de soude, chasse l'éther et l'eau totalement dans le vide et sans chauffer trop. Tous ces corps sont en effet très sensibles à l'action de la chaleur et ont tendance à se décomposer : deux molécules donnant une molécule d'acide et une molécule d'éther neutre. Nous avons ainsi obtenu 41 g. d'acide-éther (rendement 85 o/o). La masse cristallise par refroidissement, à condition d'avoir bien chassé l'eau au bain-marie dans le vide. On lui ajoute son volume de ligroïne (bouillant à 70°-90°) et on refroidit le ballon en le plongeant dans la glace, de manière à faire déposer la plus grande quantité possible d'acide-éther cristallisé. On essore alors les cristaux et on les lave avec un peu de ligroïne. Pour avoir le corps pur, on le fait recristalliser dans l'alcool légèrement étendu. On obtient ainsi de beaux cristaux prismatiques fondant à 66°. Geipel n'indique pas le point de fusion. Sur les 41 g. d'acide-éther solide et liquide, nous avons obtenu

19 g. d'acide-éther cristallisé et 22 g. d'acide-éther liquide. Mais si l'on refroidit encore l'acide-éther liquide essoré, on obtient, au bout de quelques heures, de nouveaux cristaux d'acide-éther solide. Il est impossible de séparer complètement les deux isomères et d'obtenir l'acide-éther liquide pur, mais, comme on le verra plus loin, nous avons pu préparer des dérivés cristallisés, caractérisant nettement, par la différence de leurs points de fusion, l'existence de ces deux acides-éthers.

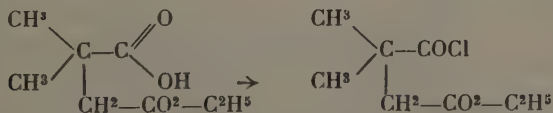
Nous avons effectué des titrages et des analyses de l'acide-éther cristallisé, pour en vérifier l'identité.

Titrage : poids de matière : 0 g. 3464 (dissous dans l'alcool étendu). On a versé jusqu'à neutralisation à la phtaléine 19 cm³ 9 de solution déci-normale de soude; ce qui donne un poids moléculaire de 174 correspondant bien à la formule brute C⁸H¹⁴O⁴.

Analyses :

	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O ⁴
C o/o	54,02
H o/o	8,04
Substance	0 g. 2070
CO ²	0 g. 4215
H ² O	0 g. 1525
C o/o	53,8
H o/o	8,1

Préparation du chlorure d'acide à partir de l'acide-éther cristallisé ⁽¹⁾.



On traite l'acide-éther par le chlorure de thionyle et on en emploie un excès de 200/o soit 35 g. pour 41 g. d'acide-

(1) BLAISE, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XXI, p. 717

éther On place l'acide-éther fondu dans un ballon surmonté d'un bon réfrigérant et on introduit le chlorure de thionyle par le haut, puis on élève peu à peu la température jusque vers 60° et on l'y maintient jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs, ce qui demande quelques heures. Le chlorure de thionyle en excès est ensuite chassé totalement au bain-marie dans le vide, en évitant de dépasser 50° . Le résidu est le chlorure d'acide. Nous en avons obtenu 47 g. (rendement : 93 o/o).

Préparation de l'anilide correspondante. — Dans un petit ballon entouré d'eau glacée on place : aniline 5 g., éther absolu 25 g. Puis au moyen d'une ampoule à robinet on laisse tomber goutte à goutte et en agitant un mélange de 5 g. de chlorure d'acide et de 10 g. d'éther absolu. On s'assure que l'odeur du chlorure a disparu et on laisse reposer. La moitié de l'aniline, réagissant sur l'acide chlorhydrique libéré, forme un précipité de chlorhydrate. On ajoute au contenu du ballon son volume d'eau ; il se forme deux couches, la couche inférieure, aqueuse, dissolvant le chlorhydrate et la couche supérieure, éthérée, contenant l'anilide. On décante, lave deux fois la solution éthérée à l'acide chlorhydrique dilué pour enlever l'aniline en excès puis une fois à l'eau. On sèche ensuite sur le sulfate de soude et chasse l'éther au bain-marie. L'anilide brute est purifiée par cristallisation dans la ligroïne. On fait recristalliser le produit dans l'alcool étendu. Il forme des lamelles micacées fondant à 62° .

Dosage d'azote :

Substance	0 g. 1991
Volume	9 cm ³ 5 à 89
Pression	769 mm. à 180
N o/o	5,79 o/o

Calculé pour
C¹⁴H¹⁵O³N

M	248
N o/o	5,6 o/o

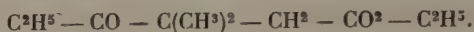
Action de l'iodure de zinc-éthyle sur le chlorure provenant de l'acide-éther cristallisé. — L'iodure de zinc-éthyle a été préparé par la méthode habituelle de M. Blaise en employant les matières dans les proportions suivantes :

Iodure d'éthyle pur.	57 g.
Acétate d'éthyle absolu	11 g.
Toluène sec	22 g. + 22 g.
Couple zinc-cuivre	55 g.

Pour 47 g. de chlorure d'acide.

Le dérivé organo-métallique est placé, après avoir séparé par décantation le cuivre et l'excès de zinc, dans un ballon entouré de glace. Ce ballon, de préférence à col court, est fermé par un bouchon à trois trous, traversés par une ampoule à robinet, un tube à chlorure de calcium et un thermomètre plongeant jusqu'au fond. On fait couler lentement par l'ampoule le chlorure mélangé d'environ son volume de toluène sec. On s'assure, après chaque addition de chlorure, que la température monte de quelques degrés. Le ballon est, au début, rempli de vapeurs opaques et il faut relever le thermomètre pour pouvoir le lire. Après réaction, on laisse la température remonter et on décompose par l'eau qu'on ajoute goutte à goutte, en agitant fortement et refroidissant dans la glace. Il se dégage de l'éthane. On introduit ensuite un excès d'eau, environ la moitié du volume du liquide, pour dissoudre les sels de zinc. Puis on traite dans un décanteur par de l'acide sulfurique à 20 o/o pour dissoudre l'oxyde de zinc provenant de l'excès de dérivé organo-zincique. On décante la couche inférieure aqueuse et on la conserve pour récupérer l'iode. La couche toluénique supérieure retient encore du zinc dont il faut la débarrasser. Dans ce but on ajoute dans le décanteur une solution saturée de sulfate d'ammoniaque. Il se forme un précipité de sulfate double de zinc et d'ammonium. On décante et recommence jusqu'à cessation de précipité ; on procède ensuite à des lavages à l'acide sulfurique étendu, au

bicarbonate de potasse et à l'eau. Après dessiccation sur le sulfate de soude, le toluène est chassé au bain-marie, sous pression réduite et le résidu est ensuite distillé dans le vide. Le produit obtenu est l'éther $\beta\beta\delta$ triméthyl-lévulique :



C'est un liquide sirupeux, incolore, à odeur faible, bouillant à 103^0 sous 12 mm. Nous en avons obtenu 34 g. ce qui donne un rendement de 75 o/o.

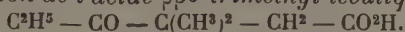
Analyse :

Substance	0 g. 1872
CO^2	0 g. 4405
H^2O	0 g. 1638
C o/o	64,17
H o/o	9,71
	Calculé pour
	$\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^3$
	—
M	186
C o/o	64,51
H o/o	9,67

Semicarbazone de l'éther $\beta\beta\delta$ -triméthyl-lévulique.— Nous avons employé la semicarbazide en solution acétique. On introduit dans un tube à essais un excès de chlorhydrate de semicarbazide (soit 1 g. 2 pour 2 g. d'éther $\beta\beta\delta$ -triméthyl-lévulique), que l'on dissout dans la quantité correspondante de solution saturée d'acétate de soude. Puis on y verse l'éther $\beta\beta\delta$ -triméthyl-lévulique et l'on agite fortement. La semicarbazone ne cristallisant pas dans ces conditions, on introduit de l'alcool jusqu'à liquide homogène et on laisse reposer deux heures. On ajoute alors une goutte d'eau; il se produit un louche et la cristallisation s'effectue peu à peu. Quand les cristaux sont bien formés, ce qui demande plusieurs heures, on essore le produit et on le fait recristalliser dans l'alcool étendu. On obtient de très petites aiguilles blanches fondant à 149^0 .

Dosage d'azote :

Substance	0 g. 0770
Volume	11 cm ³ 9 à 17°
Pression	751 mm. à 20°
N o/o	17,57
	Calculé pour C ¹¹ H ²² O ³ N ³
	—
M	243
N o/o	17,3

Préparation de l'acide $\beta\beta\delta$ -triméthyl-lévulique :

Dans un ballon, surmonté d'un réfrigérant, nous avons placé : éther $\beta\beta\delta$ -triméthyl-lévulique : 10 g. ; potasse caustique : 6 g. dissous dans 18 g. d'eau. Les deux liquides se séparent en deux couches. Il faut chauffer au bain-marie jusqu'à ce que le liquide soit homogène. On commence par amorcer la réaction en ajoutant 1 cm³ d'alcool, puis un second, au bout de quelque temps, si la couche supérieure ne paraît pas diminuer. La réaction demande quelques heures pour être complète, et on continue à chauffer pendant une demi-heure après que les deux couches ont disparu. L'alcool qui s'est formé est ensuite chassé au bain-marie dans le vide. On sépare par épuisement à l'éther des traces de produits neutres. On ajoute de l'acide sulfurique dilué en quantité calculée pour mettre l'acide en liberté ; soit 10 g. 5. Il se précipite du sulfate de potassium et l'acide se sépare en une couche huileuse. On extrait à l'éther, sèche la solution éthérée sur le sulfate de soude sec et chasse l'éther au bain marie. Le produit est ensuite distillé dans le vide. Il bout à 153° sous 16 mm. et se présente sous la forme d'un liquide huileux, incolore. Nous en avons obtenu 7 g., ce qui donne un rendement de 83 o/o.

Analyse :

Substance	0 g. 1662
CO ²	0 g. 3729
H ² O	0 g. 1319
C o/o	61,1
H o/o	8,8

	Calculé pour $C^3H^{14}O^3$
M	158 ⁴
C o/o	60,8
H o/o	8,8

Semicarbazone de l'acide $\beta\beta\delta$ -triméthyl-lévulique. — Nous avons opéré sur 2 g. d'acide, ce qui a demandé 1 g. 45 de chlorhydrate de semicarbazide (20 o/o d'excès) en solution acétique. La réaction se fait à froid, commence rapidement et ne se termine qu'au bout d'environ 24 heures. On fait recristalliser le produit dans l'alcool à 95°. On obtient des paillettes brillantes, blanches, fondant à 212° par projection sur le mercure.

Dosage d'azote :

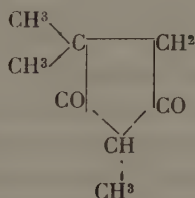
Substance	0 g. 1163
Volume	18 cm ³ 9 à 15°
Pression	758 mm. 3 à 16°5
N o/o	19,87
	Calculé pour $C^3H^{17}O^3N^3$
M	215
N o/o	19,53

CHAPITRE III

CYCLISATION DE L'ÉTHÉR $\beta\beta\delta$ -TRIMÉTHYL-LÉVULIQUE

Préparation de la triméthylcyclopentanedione. — Nous avons opéré sur 15 g. d'éther triméthyl-lévulique. On emploie un atome de sodium pour une molécule de produit. On commence par préparer l'éthylate de sodium dans les proportions suivantes : sodium pulvérisé 1 g. 85 ; éther anhydre 18 g. ; alcool absolu 3 g. 9. On effectue cette opération dans un ballon d'une contenance de 250 cm³, surmonté d'un réfrigérant. Lorsque le sodium est entièrement transformé en éthylate, on laisse refroidir puis on verse en une fois, par

le haut du réfrigérant, un mélange de 15 g. d'éther $\beta\beta\delta$ -triméthyl-lévulique et de 15 g. d'éther anhydre, et on agite violemment. La réaction dégage un peu de chaleur et la masse prend une teinte jaune, en tendant à se solidifier. On abandonne pendant 24 heures, en agitant de temps en temps pour éviter la prise en masse. Nous avons aussi essayé de chauffer légèrement au bain-marie, mais la masse tendait à se résinifier. Au bout de 24 heures, on verse le tout sur un mélange de glace et d'acide sulfurique employé en excès (20 o/o), soit 6 g. La solution étherée est ensuite décantée, puis séchée sur le sulfate de soude sec. L'éther est enfin chassé au bain-marie et le résidu cristallise par refroidissement. Pour purifier le produit, on lui ajoute environ son volume de ligroïne, on refroidit le mélange dans la glace et on essore les cristaux. On fait recristalliser ceux-ci dans l'alcool légèrement étendu et on obtient finalement de belles aiguilles blanches de triméthylcyclopentanedione :



très peu solubles dans le benzène, solubles dans l'alcool, fondant à 163°. Le produit distille à 180° sous 10 mm. Le rendement a été de 35 o/o. Nous n'avons en effet obtenu que 4 g. de triméthylcyclopentanedione, mais nous avons récupéré des eaux-mères environ 5 g. d'éther $\beta\beta\delta$ -triméthyl-lévulique que nous avons rajouté à une autre opération de cyclisation.

Analyse :

Substance	0 g. 1648
CO ²	0 g. 4134
H ² O	0 g. 1333
C o/o	68,5
H o/o	8,9

	Calculé pour $C^8H^{12}O^2$
M	140
C o/o	68,57
H o/o	8,57

Détermination du poids moléculaire de la triméthylcyclopentanedione. — Nous avons employé la méthode cryoscopique. Comme solvant nous avons choisi l'acide acétique. Celui-ci a été purifié par deux cristallisations successives, puis par distillation, en éliminant les premières et les dernières portions.

Poids de solvant P	29 g. 13	
Poids de substance p	0 g. 4843	
Point de solidification de l'acide acétique pur		16°2
Point de solidification de la solution		15°83
Abaissement de température C.		0°37

En appliquant la formule

$$M = K \frac{100 \times p}{P \times c} \quad (K \text{ pour l'acide acétique} = 39),$$

on trouve pour poids moléculaire : 157, le calcul donnant 140. Le corps répond donc bien à la formule donnée.

Détermination de la réfraction moléculaire de la triméthylcyclopentanedione. — Nous avons déterminé les réfractations moléculaires en solution alcoolique à 95°. Les densités ont été prises avec un picnomètre de 4 cm³ environ et rapportées à 4°. Nous avons effectué les mesures optiques avec l'appareil de Pulfrich.

On calcule la réfraction moléculaire au moyen de la formule de Lorentz :

Soient n, n' les indices, d, d' les densités de la solution et de l'alcool, p le poids de substance dissoute dans 100 g. d'alcool, M le poids moléculaire ; la réfraction moléculaire R est donnée par la formule

$$R = M \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} \cdot \frac{1}{d'} \cdot \frac{100 - p}{p} \right].$$

Les déterminations de densité et les mesures optiques ont été faites à la même température : 25°5.

Voici la moyenne des résultats :

$$\begin{aligned}n &= 1,38949 \\d &= 0,83901 \\n' &= 1,36193 \\d' &= 0,81145 \\p &= 13,8959.\end{aligned}$$

Le poids moléculaire calculé M est 140,096.

(La réfraction spécifique de l'alcool est 0,26732).

On trouve pour valeur de la réfraction moléculaire :

$$R = 40,78.$$

La réfraction moléculaire calculée est respectivement pour chacune des formes dicétonique, monoénolique, diénolique : 36,965, 38,012, 39,058.

Les exaltations moléculaires sont donc :

forme cétonique	EM = 3,81
forme monoénolique	EM = 2,77
forme diénolique	EM = 1,72.

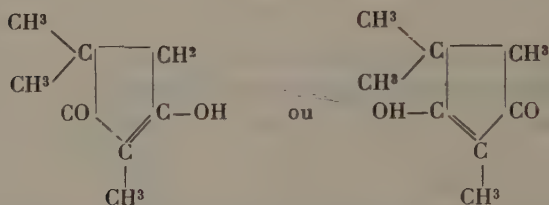
Elles sont extrêmement élevées et si on les compare avec celles de corps analogues, on voit qu'aucune supposition de constitution de la triméthylcyclopentanedione ne saurait faire rentrer dans les erreurs d'expérience de pareils écarts. En effet les β -dicétones ont une exaltation très faible ou même nulle, comme l'acétylacétone (Falk). Les nombreux travaux qui ont été faits sur l'éther acétylacétique, dans le but d'y déterminer la proportion d'énol, n'ont jamais indiqué que des exaltations de deux ou trois dixièmes. Quant à la cyclisation, elle n'a que peu d'influence par elle-même sur la valeur de l'exaltation. En effet l'acétonylacétone et la cyclohexanedione ont pour exaltation 0,22 et 0,20 ⁽¹⁾.

La seule raison connue capable d'élever un peu la valeur

(1) CLARKE, *Central Blatt*, 1913, t. I, p. 163.

Ann. de Chim., 9^e série, t. XIX (Mai-Juin 1923).

de l'exaltation de la triméthylcyclopentanedione serait la double liaison conjuguée de la forme diénolique. Mais, comme nous le verrons plus loin, en faisant réagir l'anhydride acétique en excès sur la triméthylcyclopentanedione, nous n'avons obtenu que le dérivé monoacétylé et nous préférons admettre la constitution monoénolique :



D'ailleurs, Auwers, qui a beaucoup étudié les questions de réfraction moléculaire en a conclu finalement ⁽¹⁾ que cette méthode ne semblait pas fournir tous les résultats que l'on en attendait et que les indications qu'elle donnait sur la constitution des corps étaient souvent irrégulières.

Réaction colorée au perchlorure de fer. — La triméthylcyclopentanedione, en solution alcoolique, donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge violacée intense.

Action de l'anhydride acétique sur la triméthylcyclopentanedione. — Nous avons chauffé pendant quatre à cinq heures, au bain-marie, 4 g. de triméthylcyclopentanedione avec 10 g. d'anhydride acétique. Après réaction, l'anhydride acétique en excès est chassé au bain-marie dans le vide ; puis on distille le produit qui bout à 124° sous 21 mm.

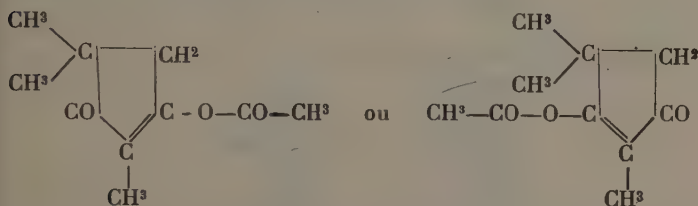
Analyse :

Substance	0 g. 1713
CO ²	0 g. 4184
H ² O	0 g. 1210
C o/o	66,61
H o/o	7,8

⁽¹⁾ *Berichte*, 1922, 21.

Calculé pour le dérivé monoacétylé $C^{10}H^{14}O^3$		Et pour le dérivé diacétylé $C^{12}H^{16}O$	
M	182	M	224
C o/o	67,03	C o/o	64,2
H o/o	7,69	H o/o	7,14

Le produit obtenu est donc le dérivé monoacétylé et il répond à l'une des constitutions suivantes :



ce qui nous fait admettre que la triméthylcyclopentanedione est monoénolique.

Nous avons, en outre, effectué un dosage d'acétyl dans le dérivé acétylé :

Substance	0 g. 1841
n (solution déci-normale de soude)	10 cm ³ 6
Acétyl o/o.	24,6
Acétyl o/o calculé pour le dérivé monoacétylé.	23,6
Acétyl o/o calculé pour le dérivé diacétylé. .	38,3

Le produit est bien le dérivé monoacétylé.

Alcoylation de la triméthylcyclopentanedione. — Nous avons préparé de l'éthylate de sodium en solution alcoolique en faisant réagir 0 g. 5 de sodium sur 6 g. d'alcool absolu. On y verse ensuite 3 g. de triméthylcyclopentanedione, puis, peu à peu, et en évitant que la température ne s'élève, 4 g. d'iodure de méthyle et on laisse reposer plusieurs heures. On sépare, par essorage, le précipité d'iodure de sodium qui s'est formé et on chasse l'alcool au bain-marie, dans le vide. Le résidu est distillé dans le vide et on recueille entre 86° et 120° sous 15 mm. un liquide que l'on soumet à une nouvelle distillation. On obtient ainsi deux fractions bouillant, l'une

de 86° à 90°, l'autre, de 110° à 113° sous 15 mm. Nous avons analysé ces deux fractions :

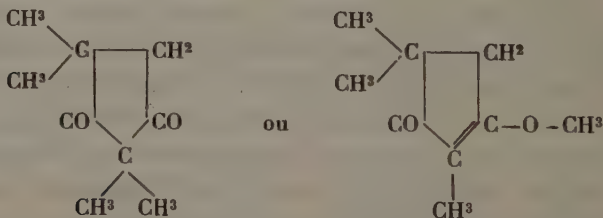
Analyse de la fraction 86°-90° :

Substance	o g. 1564
CO ²	o g. 4036
H ² O	o g. 13,9
C o/o	70,37
H o/o	9,44

Analyse de la fraction 110°-113° :

Substance	o g. 1551
CO ²	o g. 3937
H ² O	o g. 1288
C o/o	69,22
H o/o	9,23
	Calculé pour C ⁹ H ¹⁴ O ²
M	154
C o/o	70,13
H o/o	9,09

Comme on le voit, les résultats des deux analyses montrent que les deux corps sont isomères et monométhylés, ce qui ne peut s'expliquer qu'en admettant que l'un est méthylé au carbone, et l'autre à l'oxygène. Il s'agissait donc de déterminer à laquelle des deux constitutions suivantes répondaient les deux produits obtenus :



Nous avons, dans ce but, employé la méthode de Zeisel qui permet de doser le groupe méthoxyl-O-CH³. On sait que cette méthode consiste à chauffer le produit avec de l'acide iodhydrique qui transforme le méthoxyl en iodure de

méthyle. Celui-ci passe dans un laveur à phosphore rouge chauffé destiné à retenir l'acide iodhydrique et l'iode, puis dans deux laveurs à azotate d'argent où l'iodure de méthyle est transformé en iodure d'argent qui se précipite. Celui-ci est filtré, calciné légèrement et pesé. On en déduit la proportion de méthoxyl contenue dans la matière à doser.

Voici les résultats des dosages que nous avons effectués sur les deux fractions :

Fraction 86⁰-90⁰ :

Substance	0 g. 1991
AgI	0 g. 0290
Méthoxyl o/o	1,9

Fraction 110⁰-113⁰ :

Substance	0 g. 2581
AgI	0 g. 2852
Méthoxyl o/o	14,6
	Calculé pour $C^8H^{14}O^2$
Méthoxyl o/o	20,78

Le produit brut est donc bien un mélange des deux isomères méthylés, l'un au carbone, l'autre, à l'oxygène, mais la distillation fractionnée n'a donné qu'une séparation imparfaite, en raison de la petite quantité de matière mise en œuvre.

Action de la potasse aqueuse sur la triméthylcyclopentanedione. — Nous avons essayé d'hydrater la triméthylcyclopentanedione par la potasse aqueuse, d'abord en vase ouvert, à chaud, puis en tube scellé. Nous avons toujours retrouvé le produit cyclisé inaltéré. La triméthylcyclopentanedione est donc tout à fait réfractaire à l'action des alcalis, fait particulièrement remarquable. On sait en effet que les β dicétones acycliques se dédoublent facilement sous l'influence des alcalis, en donnant naissance à un acide et à une cétone.

Phénylhydrazone. — Nous avons dissous 2 g. de triméthyl-

cyclopentanedione dans 10 g. d'acide acétique et 2 g. d'eau ; puis on y a versé 3 g. 6 de phénylhydrazine (2 molécules pour 1 molécule de produit cyclisé, plus 20 o/o d'excès). On agite et laisse reposer deux jours à froid, puis on chasse l'acide acétique, à basse température, dans le vide. Le résidu est traité par le benzène ; il reste un produit cristallisé que l'on essore. On le fait recristalliser dans l'alcool légèrement étendu.

On obtient de fines aiguilles blanches, fondant à 229° (par projection sur le mercure) en se décomposant.

Dosage d'azote :

Substance	0 g. 1984
Volume	20 cm ³ 5 à 17°
Pression	753 mm. 8 à 20°.
N o/o	11,79

Dosage de C et H :

Substance	0 g. 1594
CO ²	0 g. 4321
H ² O	0 g. 1189
C o/o	73,9
H o/o	8,28

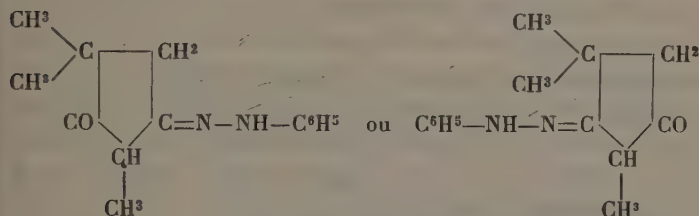
Calculé pour la
monophénylhydrazone
C¹⁴H¹⁸ON²

M	230
C o/o	73,04
H o/o	7,82
N o/o	12,1

Calculé pour la
diphénylhydrazone
C²⁰H²⁴N⁴

M	320
C o/o	75 o/o
H o/o	7,5 o/o
N o/o	17,5

Le produit obtenu est donc la monophénylhydrazone :



Ayant obtenu la phénylhydrazone nous avons cherché à préparer également l'hydrazone par action de l'hydrate et de l'acétate d'hydrazine ; nous n'avons pu y parvenir. Nous avons aussi cherché à préparer la semicarbazone par action du chlorhydrate de semi-carbazide en solution bicarbonatée, à froid et à chaud, l'oxime par action du chlorhydrate d'hydroxylamine en solution alcoolique à chaud, la phényluréthane par action de l'isocyanate de phényle. Tous ces essais ont été infructueux.

CHAPITRE IV

PRÉPARATION DE L'ÉTHER $\alpha\alpha\delta$ -TRIMÉTHYL-LÉVULIQUE ET DE SES DÉRIVÉS

Préparation du chlorure d'acide à partir de l'acide-éther liquide



On emploie la même méthode que dans le cas de l'acide-éther cristallisé et on opère dans les mêmes conditions.

Naturellement, comme on n'a pu séparer totalement l'acide-éther cristallisé de l'huile, le chlorure formé con-

tiendra un mélange des deux isomères, mais surtout celui répondant à la formule ci-dessus.

Préparation de l'anilide correspondante. — On opère comme dans l'autre cas, pour la préparation ; mais, dans la cristallisation il faut prendre soin de ne pas trop concentrer les solutions, afin d'éliminer l'anilide correspondant à l'acide-éther cristallisé. On obtient la nouvelle aniline en fines aiguilles fondant à 88° .

La différence des points de fusion 62° et 88° des deux anilides indique bien la différence des deux corps et par suite des deux acides-éthers dont elles dérivent.

Dosage d'azote :

Substance	0 g. 3040
Volume	15 m ³ 8 à 15 ⁰
Pression	763 mm. à 20 ⁰
N o/o	6,06 o/o
	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁸ O ³ N
	—
N o/o	5,6 o/o

Action de l'iodure de zinc-éthyle sur le chlorure d'acide provenant de l'acide-éther liquide. — On opère comme dans le cas de l'autre chlorure et on obtient un liquide tout à fait analogue à l'éther $\beta\beta\delta$ -triméthyl-lévulique ; ce nouveau corps est donc l'éther $\alpha\alpha\delta$ -triméthyl-lévulique, mélangé d'une certaine quantité d'éther $\beta\beta\delta$. Son point d'ébullition est le même que celui de son isomère : 103° sous 12 mm.

Analyse :

Substance	0 g. 1949
CO ²	0 g. 4639
H ² O	0 g. 1734
C o/o	64,9
H o/o	9,8
	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O ³
	—
C o/o	64,51
H o/o	9,67

Ne pouvant obtenir ce corps tout à fait pur puisqu'il bout au même point que son isomère, nous avons cherché à le purifier de ce dernier en le soumettant à l'action de l'éthylate de sodium. L'éther $\beta\beta\delta$ s'est cyclisé et l'on a récupéré une certaine quantité d'éther $\alpha\alpha\delta$. Celui-ci est déjà très pur : en effet, quand on le traite par l'éthylate de sodium on n'obtient que très peu de produit cyclisé.

Nous avons cherché néanmoins à l'obtenir tout à fait pur en recommençant plusieurs fois cette opération ; malheureusement, en même temps que l'on cyclise l'éther $\beta\beta\delta$, l'autre se résinifie, de sorte qu'au bout de quelques traitements par l'éthylate de sodium on ne récupère plus du tout l'éther $\alpha\alpha\delta$. Voici les quantités de la première opération : sodium pulvérisé 5 g. 27, éther anhydre 85 cm³, alcool absolu 14 cm³. On verse comme d'ordinaire par le haut du réfrigérant un mélange de 42 g. de produit et de 42 g. d'éther anhydre. Nous avons obtenu 10 g. de produit cyclisé et récupéré 24 g. d'éther $\alpha\alpha\delta$ -triméthyl-lévulique.

Semicarbazone de l'éther $\alpha\alpha\delta$ -triméthyl-lévulique. — Nous avons opéré en solution acétique, dans les proportions suivantes : éther $\alpha\alpha\delta$ -triméthyl-lévulique 24 g., chlorhydrate de semicarbazide 15 g. et 45 g. de solution d'acétate de soude (eau 198,5, acétate de soude cristallisé 136). La réaction ne s'effectuant que lentement, on ajoute de l'alcool jusqu'à liquide homogène et on laisse reposer deux jours. La cristallisation s'opère peu à peu ; on refroidit la masse et on essore les cristaux. On fait recristalliser le produit dans le benzène (très soluble) et la ligroïne (insoluble). Le produit pur fond à 126°, point de fusion différent de celui de la semicarbazone de l'éther $\beta\beta\delta$ -triméthyl-lévulique.

Dosage de l'azote :

Substance	0 g. 0765
Volume	11 cm ³ 8 à 16°
Pression	761 mm. 3 à 17°
N o/o	17,87

	Calculé pour $C^{14}H^{21}O_3N_3$
N o/o	17,3

Préparation de l'acide $\alpha\delta$ -triméthyl-lévulique :



Nous avons opéré comme pour l'acide $\beta\beta\delta$ -triméthyl-lévulique : éther $\alpha\delta$ 3 g., potasse caustique 2 g. dans 6 g. d'eau. Après chauffage au bain-marie, on neutralise par 3 g. 4 d'acide sulfurique. On extrait à l'éther et chasse celui-ci au bain-marie ; le produit cristallise par refroidissement. On le fait recristalliser dans la ligroïne où il est assez peu soluble. On obtient des lamelles fondant à 86°.

Analyse :

Substance	0 g. 1517
CO ²	0 g. 3338
H ² O	0 g. 1235
C o/o	60,2
H o/o	9
	Calculé pour $C^8H^{14}O^3$
	—
C o/o	60,8
H o/o	8,8

On remarque que les deux acides triméthyl-lévuliques $\beta\beta\delta$ et $\alpha\delta$ sont : le premier liquide, le second solide, alors qu'ils dérivent, le premier de l'acide-éther diméthylsuccinique solide, le deuxième de l'acide-éther liquide. Ce fait prouve bien que les deux acides triméthyl-lévuliques ont été obtenus à l'état de pureté : le premier parce que dérivant de l'acide-éther solide, le second, parce que solide lui-même.

On a ainsi également vérifié la constitution des deux acides-éthers diméthylsucciniques.

Semicarbazone de l'acide $\alpha\delta$ -triméthyl-lévulique. — Nous avons opéré sur 0 g. 5 d'acide. Il faut ajouter de l'alcool et laisser reposer 24 heures. On fait ensuite recristalliser le

produit dans l'alcool. Le point de fusion pris sur le mercure est 172° .

Dosage d'azote :

Substance	0 g. 096 ₁
Volumé	16 cm ³ 8 à 21 ^o
Pression	767 mm. à 22 ^o
N o/o	19,82
	Calculé pour
	C ⁹ H ¹⁷ O ³ N ³
	—
N o/o	19,53

CONCLUSION

Nous avons donc vérifié, par l'ensemble de ce travail, l'exactitude de l'hypothèse que nous avons émise, à savoir : que la cyclisation des éthers γ -cétoniques n'était possible qu'à la condition que ceux-ci ne puissent réagir sous leur forme énolique. Nous avons reconnu qu'il était indispensable pour cela que les deux hydrogènes situés en β dans la formule de l'éther lévulique fussent bloqués. Dans ce cas la cyclisation s'opère facilement par l'action de l'éthylate de sodium.

Nous avons donc ainsi comblé la lacune qui subsistait quant à la cyclisation des acides cétoniques. En effet, comme nous l'avons exposé au début de ce travail, les acides γ -cétoniques étaient les seuls qu'on n'avait pas pu cycliser, jusqu'à présent, parmi tous ceux pour lesquels il était logique de l'espérer.



3 8198 301 732 374

UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO

